Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium des Instituts für anorganische Technologie an der K. K. böhm. techn. Hochschule in Prag.

Jaroslav Milbauer: Über die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs im Natriumperoxyd 1

Mitteilungen aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.

Hermann Grossmann und Kurt Brauer: Zur Kenntnis der Rotationsdispersion und „Inversion" des Menthons 9

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Hartwig Franzen: Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 3. Mitteilung: Über den Einfluß von Substituenten auf die Farbe des Benzolpikrats 47

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Prof. Dr. A. Darapsky, Cöln a. Rh., Karolingerring 36.

Einlauf.

Otto Fischer: [illegible] (Pleocyanole, Dicyanine). [illegible]

J. Bredt: Über [illegible] Heine [illegible] und Naphthylcumphene. [illegible]

Ernst Mohr: Die [illegible] und die Struktur des Diamanten. [illegible]

Mitteilung aus dem Laboratorium des Instituts für anorganische Technologie an der K. K. böhm. techn. Hochschule in Prag.

Über die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs im Natriumperoxyd;

von

Jaroslav Milbauer.

(Eingegangen am 31. Mai 1918.)

Das Natriumperoxyd ist in der modernen Zeit ein sehr wichtiges Oxydationsmittel geworden, und es ist daher nicht zu verwundern, daß den Methoden seiner raschen Bewertung ein besonderes Augenmerk zugewendet wurde.

Diese sind:

1. Entwicklung des Wasserstoffperoxydes und Bestimmung desselben durch Titration mit Permanganatlösung (Rupp, Grossmann, Niemayer u. a.). Dieses Verfahren ergab zu niedrige Resultate, welche dadurch verbessert worden sind, daß das Natriumperoxyd mit einem neutralen Stoff (Kochsalz!) gemischt und in angesäuertes, auf -5° C überkühltes Wasser eingetragen wurde. Sehr niedrige Resultate ergeben sich nach Eintragen in eine angesäuerte Permanganatlösung und Rücktitration mit Ferrosulfatlösung.

2. Die Jodometrie, wo man aus Natriumperoxyd und einer Jodkaliumlösung Jod frei macht und dasselbe nach Zugabe von Kaliumbicarbonat (im Überschuß) durch eine titrierte Lösung von Natriumarsenit bestimmt (Rupp). Auch diese Methode ergibt zu niedrige, jedoch immerhin bessere Resultate als die früheren.

3. Die Volumetrie. Das Prinzip dieser Methode stammt von Archbutt. Hier wird der aus dem Natriumperoxyd durch Wasser unter Zusatz von Kobaltnitrat als Katalysator entwickelte Sauerstoff gemessen. Alle Autoren, die diese geprüft haben, erhielten viel zu hohe Resultate (Grossmann, Rupp, Herbig u. a.).

Das Ziel dieser Arbeit[1]) unter anderem war, die geeignetsten Bedingungen für die Sauerstoffbestimmung im Natriumperoxyd durch Titration und Volumetrie zu finden, die Verfahren zu vergleichen, ihre Fehler festzustellen und neue, einwandfreie Methoden auszuarbeiten.

Bei der Permanganattitration und zwar dann, wenn man das Gemisch von Na_2O_2 mit NaCl in angesäuertes, auf -5° C überkühltes Wasser einträgt und das entstehende Wasserstoffperoxyd titriert, ergaben sich bei mehreren Versuchen mit demselben Präparat verschiedene Resultate, z. B.: 80,34%, 81,90%, 82,29% Na_2O_2. Vom analytischen Standpunkt wäre einzuwenden, daß die Titration unter Anwesenheit von Chlorwasserstoff vor sich geht und also nicht fehlerlos ist; vom praktischen Standpunkt wäre die Unbequemlichkeit des Kühlens hervorzuheben. Wir bemühten uns also vor allem festzustellen, ob es nicht möglich wäre, das aus Natriumperoxyd durch Behandlung mit Wasser entstehende Wasserstoffperoxyd an irgendwelche Stoffe zu binden. Wir versuchten zunächst die Zugabe von Harnstoff und Phosphaten. Die Resultate waren jedoch nicht übereinstimmend, genau wie bei der gewöhnlichen Permanganattitration. Während der Arbeit gelang es uns zu zeigen, daß das rasche Eintragen des Peroxyds in gekühltes Wasser nicht vorteilhaft ist, denn es findet eine lokale Überhitzung statt, deren Folge Verluste an aktivem Sauerstoff sind, die oft über 2% betragen. Das Einwerfen muß sehr sorgfältig und sehr langsam geschehen. Es wurde ferner gefunden, daß es von besonderem Vorteile ist, das Natriumperoxyd durch mit Schwefel- und Borsäure angesäuertes

---

[1]) Dies ist nur ein sehr kurzer Auszug aus der umfangreichen Dissertationsarbeit des Hrn. Ing. Jiří Dimmer, die derselbe in meinem Laboratorium in den Jahren 1916—1918 ausgearbeitet hatte, und die in „Rozpravy České Akademie“ unverkürzt erscheinen wird.

Wasser zu zersetzen. In diesem Falle brauchte keine Kühlung stattzufinden, und die Titration gab vollkommen übereinstimmende Resultate zwischen $-5°$ C bis $+50°$ C. Dieselben waren um 1,5% höher als diejenigen der gewöhnlichen Permanganattitration.

Den Einfluß der Menge der beiden erwähnten Säuren prüfend, gelang es uns folgende neue, einfache und rasche Permanganatmethode zu finden:

100 ccm Wasser werden mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 5 g Borsäure (chemisch rein) versetzt. Man überzeuge sich durch einen blinden Versuch, daß sich die Lösung durch den ersten Tropfen der Permanganatlösung rosa färbt. Nun werden unter tüchtigem Rühren ca. 0,5 g Natriumperoxyd aus einem Wägefläschchen allmählich zugefügt und mit einer Permanganatlösung, wie gewöhnlich, titriert. Das Wägefläschchen muß mit einem äußerst gut geschliffenen Stopfen versehen sein, da sonst infolge des Luftzutrittes große Verluste an aktivem Sauerstoff stattfinden. Dementsprechend muß auch das Aufbewahren des Präparates in Exsiccatoren geschehen, sonst treten Verluste ein, welche an starker Gelbfärbung der Oberfläche des Präparates zu erkennen sind.

Es war von Wichtigkeit, die Ursache aufzuklären, warum die bisherige Permanganattitration niedrigere Resultate ergibt, als die von uns aufgestellte. Der Grund liegt darin, daß das durch Zersetzung des Natriumperoxydes mit Wasser entstehende Wasserstoffperoxyd sich in statu nascendi an die Borsäure bindet und das Additionsprodukt selbst bei $+50°$ C beständig ist.

Es gelang uns ferner während unserer weiteren Forschungen noch eine andere Tatsache festzustellen, die gleichfalls nicht bedeutungslos sein dürfte. Bei Vornahme unserer Titration in Anwesenheit von verschiedenen Salzen der Schwermetalle stellte sich heraus, daß es von bedeutendem Unterschied ist, ob man das betreffende Salz dem mit Schwefelsäure und Borsäure angesäuerten Wasser *vor* dem Eintragen des Peroxyds zufügt, oder erst *nach* demselben, wo somit das Natriumperoxyd bereits zersetzt ist und das entstandene Wasserstoffperoxyd sich an die Borsäure gebunden hat. Die folgende Übersichtstafel klärt uns den Unterschied auf:

100 ccm Wasser, 5 g Borsäure, 5 ccm konz. Schwefelsäure und 2 g des betreffenden Salzes, dann erst Na_2O_2 eingetragen und titriert. Gefunden:	100 ccm Wasser, 5 g Borsäure, 5 ccm konz. Schwefelsäure zugefügt, Na_2O_2 eingetragen, danach erst das betreffende Salz (2 g) zugefügt Gefunden:	Zugefügtes Salz
Na_2O_2 60,84 %	Na_2O_2 93,60 %	Kobaltsulfat
„ 62,40 „	„ 93,60 „	Mangansulfat
„ 82,29 „	„ 92,04 „	Kupfersulfat
„ 89,31 „	„ 92,04 „	Nickelsulfat
„ 93,06 „	„ 93,38 „	Zinksulfat
„ 93,06 „	„ 93,38 „	Magnesiumsulfat
„ 93,06 „	„ 93,06 „	

Wie ersichtlich ist, wirkt hier das betreffende Salz ($CoSO_4$ usw.) als positiver Katalysator der Zersetzung des Wasserstoffperoxydes in statu nascendi. Dadurch sind wir auch imstande zu erklären, warum alle anderen Permanganattitrationen zu niedrige Resultate ergeben, wenn kein negativer Katalysator der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds anwesend ist (in unserem Falle Borsäure, die gleichzeitig Wasserstoffperoxyd bindet). Während der Titration entsteht nämlich ein positiver Katalysator der erwähnten Zersetzung, das Mangansulfat. Dies ist auch der Grund, warum das Eintragen des Natriumperoxyds in eine Permanganatlösung und Rücktitration derselben nicht möglich waren.

Die von E. Rupp stammende jodometrische Bestimmung ließ sich insofern verbessern, als es nicht notwendig war Kaliumbicarbonat der angesäuerten Jodkaliumlösung nach dem Eintragen des Peroxydes zuzufügen, vielmehr kann hier die Methode von Kingzett, die für Wasserstoffperoxyd ausgearbeitet wurde, benutzt werden. Wir arbeiten wie folgt: 2 g Jodkalium werden in 200 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) gelöst und das Natriumperoxyd allmählich eingetragen. Das ausgeschiedene Jod wird durch eine titrierte Thiosulfatlösung bestimmt. Die Resultate dieser Titration (siehe unten) stimmen vollkommen mit denjenigen unserer Permanganattitration überein.

Wir prüften auch die volumetrische Methode von

Archbutt, indem wir von einem Lungeschen Nitrometer mit Anhängefläschchen Gebrauch machten. Das Natriumperoxyd wurde in ein kleines Glasröhrchen eingewogen und mit diesem in das Fläschchen, in das vorher 10 ccm Zersetzungsflüssigkeit gebracht worden, eingelegt. Wenn die Zersetzung in alkalischem Medium vor sich gehen sollte, gebrauchten wir Wasser, sollte sie aber in saurem Medium vor sich gehen, benutzten wir verdünnte Schwefelsäure (1 : 10). Nach Verschluß des Apparates und Ausgleich des Druckes wurde das Fläschchen geneigt, um das Peroxyd mit der Flüssigkeit in Berührung zu bringen. Nach vollendeter Zersetzung und Ausgleich der Temperatur wurde die Menge des entstandenen Gases gemessen. Wir prüften systematisch die Wirkung verschiedener Katalysatoren. Gleichzeitig mit jeder volumetrischen Bestimmung wurde eine Permanganattitration nach unserer Modifikation ausgeführt und die Resultate zu Vergleichszwecken auf 19% des Resultates der Permanganattitration überrechnet.

Es wurden 2×10^{-5} Mol. Katalysator zur Zersetzungsflüssigkeit zugefügt:	Im alkalischen Medium gefangen % akt. Sauerstoff	In saurem Medium % O:	In saurem, nach vollendeter Zersetzung nachträglich durch 10 ccm 20prozent. Natronlauge alkalisiertem Medium % O:
Mangansulfat . . .	20,59	16,38	18,95
Kobaltsulfat	20,53	19,97	21,32
Nickelsulfat	19,88	14,45	18,50
Palladiumschwamm .	19,81	21,23	21,39
Silbersulfat	19,38	13,81	24,93
Quecksilbersulfat . .	19,07	4,45	13,34
Zuckerkohle	19,01	2,21	13,36
Kupfersulfat	19,00	19,28	19,19
Platinschwamm . . .	18,86	19,52	22,90
Eisensulfat	18,80	5,23	18,51
Bleisulfat	18,74	13,16	19,71
Zinksulfat	18,54	3,37	18,71
Platinchlorwasserstoff	18,42	2,88	13,17
Arsensäure	16,48	1,60	10,21
Ohne Katalysator . .	19,00	1,65	9,76

Die erhaltenen Werte sind in dem Sinne zu berichtigen, daß das entstandene Gas nicht reiner Sauerstoff ist. Es ist

wohl bekannt, daß Natriumperoxyd auch Natriumcarbonat und auch geringe Spuren von Natrium enthält. Infolgedessen entsteht bei der Zersetzung in saurem Medium neben Wasserstoff auch Kohlendioxyd; wenn aber die Zersetzung in alkalischem Medium vor sich geht, ist der entstandene Sauerstoff nur mit Wasserstoff vermischt. Um die betreffenden Berichtigungen ausführen zu können, analysierten wir das entwickelte Gas. Es ergab sich, daß der Sauerstoff durchschnittlich 0,32% CO_2 und 0,08% Wasserstoff enthält. Wir prüften ferner die katalytische Wirkung des von Archbutt benutzten Kobaltnitrats. Es resultierten immer Werte von 22,1% O, also höhere als theoretisch möglich (die Theorie für Na_2O_2 verlangt 21,51% O). Wir neigen der Ansicht zu, daß Natriumperoxyd immer eine geringe Menge eines noch höheren Oxyds enthält. Die Versuche über die Einwirkung des Sauerstoffs auf alkalische Hydroxyde bei höherer Temperatur und hohem Drucke ergaben eine ganze Reihe von höheren Oxyden bei Rubidium und Caesium (Fischer und Plötze); nach unseren noch nicht veröffentlichten Versuchen ist die Möglichkeit der Existenz eines solchen bei Natrium auch nicht ausgeschlossen. Bei der Methode von Archbutt dauert die Zersetzung sehr lange (bis zur vollständigen Stabilität des Volumen einige Stunden) und wird, falls die Zersetzung in saurem Medium vor sich geht, auch Kohlendioxyd mit gemessen. Es gelang uns festzustellen, daß das käufliche Natriumperoxyd nur Spuren von Natrium enthält, denn es waren im höchsten Fall nur 0,1% Wasserstoff im entwickelten Gas nachweisbar, und es stellte sich heraus, daß nach Zugabe eines verhältnismäßig billigen Katalysators — Kupfersulfat — die Zersetzung in alkalischem Medium in 1—2 Minuten vollendet ist. Wir empfehlen demzufolge nachstehende Modifikation der volumetrischen Bestimmung:

Es werden 0,2—0,3 g Na_2O_2 in ein Wägeröhrchen eingewogen, das Röhrchen wird in das Zersetzungsfläschchen des Nitrometers, das ca. 10 ccm einer 0,05 prozent. Kupfersulfatlösung enthält, eingelegt, der Apparat geschlossen und das Peroxyd mit der Flüssigkeit in Berührung gebracht. Nach einer Minute wird die Zersetzung durch Schütteln vollendet.

Bei diesem Analysengang und in den Grenzen von

$0{,}2 \times 10^{-5}$ bis 20×10^{-5} Mol. des zugefügten $CuSO_4, 5H_2O$ in 10 ccm Wasser bleibt die Flüssigkeit klar, wogegen dies bei der Zersetzung nach Archbutt nicht der Fall war.

Es sei gestattet, eine Übersichtstafel anzuführen, die die Vergleichung der Resultate in Prozenten aktiven Sauerstoffs der von uns ausgearbeiteten und der älteren jodometrischen Methode nach Rupp ermöglicht.[1])

Muster	Jodometrie nach Rupp	Unsere Permanganat-„Bor"-Titration	Jodometrie, Rücktitration mit $Na_2S_2O_3$	Volumetrie, 10 ccm Wasser mit 10 mg $CuSO_4, 5H_2O$
A	17,88; 18,24; 18,63	18,96; 18,90; 18,96	18,91; 18,82; 18,86	18,88; 18,92; 18,88
B	18,28; 17,36; 17,21	18,80; 18,80; 18,85	19,01; 18,95; 18,99	18,55; 18,72; 18,70
C	16,90; 16,20; 15,92	17,20; 17,20; 17,16	17,25; 17,18; 17,35	17,35; 17,28; 17,15
D	13,62; 13,41; 12,92	13,88; 13,80; 13,88	13,82; 13,90; 13,75	13,92; 13,78; 13,86
E	3,62; 4,00; 3,79	4,00; 3,80; 3,86	4,2; 3,92; 3,98	4,15; 3,95; 4,05

Von diesen drei von uns ausgearbeiteten Methoden ziehen wir die Permanganattitration in Anwesenheit von Borsäure vor, da sie eine einfache, direkte und billigere ist als die jodometrische. Sie ist ohne jede besondere Apparatur durchführbar und übertrifft so die volumetrische.

Im Besitze eines schnellen und verläßlichen Verfahrens zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs im Natriumperoxyd bemühten wir uns, die Angaben jener Veränderungen zu berichtigen, die von den Atmosphärilien auf das Natriumperoxyd ausgeübt werden. Den Einfluß klärt nachstehende Übersichtstafel auf:

[1]) Auf die Vergleichung mit der älteren Permanganatmethode haben wir verzichtet, da die Zahlen nach dieser Methode zu niedrig und schwankend sind.

Das 91,5 prozent. Präparat befand sich binnen 2 Stunden	Abnahme in Prozenten Na_2O_2 (Durchschnitt zweier Versuche)
In mit P_2O_5 getrockneter, vollständig kohlensäurefreier Luft	keine
Dasselbe in mit Calciumchlorid getrockneter, vollständig CO_2-freier Luft	0,97
In trockener, an CO_2 reicher Luft	1,2
In feuchter, CO_2-freier Luft	7,0
In nicht getrockneter, CO_2-haltiger Luft	15,3
In reinem, getrocknetem Kohlendioxyd	3,0

Es ergibt sich also, daß es die Feuchtigkeit ist, die die schädlichste Wirkung auf die Natriumperoxydpräparate ausübt. Sie wirkt von der Oberfläche aus; gleichzeitig tritt eine Änderung der Farbe der Präparate ein, sie werden gelb. So lieferte ein Muster, aufbewahrt in einer mit schlecht schließendem Stopfen versehenen Flasche:

An der Oberfläche (gelb)	58,3 %	Na_2O_2
In der Mitte (gelblich)	89,9 „	„
In untersten Schichten (weiß)	90,7 „	„

Mitteilungen aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.

Zur Kenntnis der Rotationsdispersion und „Inversion" des *l*-Menthons;

von

Hermann Grossmann und **Kurt Brauer.**

(Eingegangen am 15. Juni 1918.)

Die im folgenden wiedergegebenen Arbeiten schließen sich den Untersuchungen des einen von uns über den Einfluß von Lösungsmitteln auf das optische Drehungsvermögen von Weinsäure, Äpfelsäure und verschiedener Derivate dieser Verbindungen an. Als Ziel dieser Arbeiten schwebte uns der möglicherweise erreichbare Einblick in den Mechanismus des Lösungsvorganges bei organischen Verbindungen vor, wobei aus den Messungen des optischen Drehungsvermögens und namentlich den Veränderungen der Rotationsdispersion bei Variation des Lösungsmittels wertvolle Aufschlüsse erwartet wurden. Wenn auch dieses Hauptziel durch die vorliegenden Untersuchungen noch nicht als einwandfrei nach jeder Richtung hin erreicht bezeichnet werden kann, so haben die Untersuchungen doch in anderer Hinsicht zu recht bemerkenswerten und auch theoretisch interessanten Ergebnissen geführt. Die Messungen befaßten sich hauptsächlich mit dem *l*-Menthon.

Die Arbeitsweise war die gleiche, wie sie in früheren Arbeiten bereits eingehend geschildert worden ist.

I. Die Rotationsdispersion des reinen *l*-Menthons.

Das zur Untersuchung benutzte *l*-Menthon $C_{10}H_8O$ wurde von der Firma Schimmel & Co., Leipzig, bezogen und war chemisch rein. Es stellte sich als ein klares, pfefferminzartig riechendes Öl dar, das sich außer in Wasser in allen Lösungsmitteln sofort klar löst. Da sich bei Einwirkung des Sonnenlichtes nach den Angaben von Ciamician und Silber[1]) ein Teil des Menthons in Menthonoximsäure umwandeln soll, wurde es stets in braunen Flaschen und im dunklen Raum aufbewahrt. Es ließ sich auch daher nach $^3/_4$jährigem Stehen keine Spur Säure nachweisen. Das spezifische Gewicht wurde mehrere Male mit dem Pyknometer und der Mohr-Westphalschen Wage bestimmt und als Durchschnittswert

$$d_4^{20} = 0{,}8954$$

gefunden. Auch nach $^3/_4$ Jahren war keine Änderung zu konstatieren.

Beckmann[2]), der im Jahre 1887 das Menthon durch Oxydation des Menthols mittels eines nach ihm genannten Chromsäuregemisches darstellte, fand das spezifische Gewicht 0,8960 bei 12°, während Binz[3]) bei 24° 0,8934 angibt; außerdem findet sich im Handbuch von Beilstein[4]) noch die Zahl 0,894 bei 17,5° angegeben. Da sämtliche optischen Bestimmungen bei 20° ausgeführt wurden, ist den Berechnungen der spezifischen Drehungen des *l*-Menthons stets das bei dieser Temperatur gefundene spezifische Gewicht 0,8954 zugrunde gelegt worden, das auch mit den anderen hier aufgeführten Werten im Einklang steht. Zunächst wurde nun die Rotationsdispersion des *l*-Menthons bestimmt, wobei hier nur die Mittelwerte aus einer ganzen Reihe von Ablesungen mitgeteilt werden. Wegen der hohen Drehung wurde ein 0,2 dcm-Rohr verwandt und die Bestimmung auch im Natriumlicht ausgeführt.

---

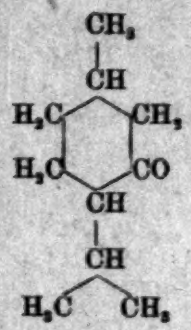
[1]) Ber. 42, 1516 (1909).

[2]) Chem.-Ztg. 1887, S. 213 u. 1265; Ann. Chem. 250, 338 (1888).

[3]) Z. f. physik. Chem. 12, 727 (1893), sowie Inaug.-Diss. Göttingen 1905.

[4]) Handb. d. org. Chem., 3. Aufl., Bd. 3, S. 478.

l-Menthon[1]):



$d_4^{t°} = 0{,}8954$ $l = 0{,}2$ dcm $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 3,92°	4,98	6,05	7,15	8,33	− 9,56°
$[\alpha]$	−24,89°	27,81	33,78	39,93	46,52	−53,38°

im Natriumlicht: $l = 1$ dcm, $t = 20°$

α −28,46°

$[\alpha]_D$ −28,46°.

Die Dispersionsquotienten betragen:

$$\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}44;$$

$$\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 1{,}82.$$

Die Drehung im gelben Licht ist außer von Beckmann[2] noch von Tubandt[3]), Binz[4]), Kishner[5]) bestimmt worden und zeigt mit den hier angegebenen Werten gute Übereinstimmung. Später hat Tschugaeff[6]) die Rotationsdispersion allerdings nur in vier Farben (den Fraunhoferschen Linien: *C, D, E, F*) bestimmt. — Bei Destillation im Vakuum ändert sich, worauf schon Tubandt[7]) hinwies, das Drehungsvermögen des Menthons nicht. Unter gewöhnlichem Druck zeigt sich eine geringere Abnahme: 10 ccm Menthon wurden innerhalb 2 Minuten bei 206—207° ohne merklichen Rückstand (der nur der Tatsache der Überhitzung kleiner Mengen und der da-

[1]) Semmler, Ber. **25**, 3519 (1892); Beckmann u. Pleissner, Ann. Chem. **261**, 1 (1891).

[2]) A. a. O.

[3]) Ann. Chem. **339**, 41 (1905); Diss. Halle 1904, S. 2.

[4]) A. a. O.

[5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**, 471 (1895).

[6]) Z. f. physik. Chem. **76**, 473 (1911).

[7]) A. a. O.

durch bedingten Zersetzung zuzuschreiben ist) überdestilliert. Die Drehung sank

im roten Licht von $[\alpha]_{r.} = -21{,}89°$ auf $[\alpha]_{r.} = -21{,}16°$
im gelben Licht von $[\alpha]_{g.} = -27{,}81°$ auf $[\alpha]_{g.} = -26{,}69°$.

Eine so starke Drehungsabnahme, wie Tubandt sie angibt, von $[\alpha]_D = -27{,}75$ auf $[\alpha]_D = -25°$, konnte nicht festgestellt werden. — Bei längerem Aufbewahren zeigte sich auch nur eine sehr geringe Verminderung der spezifischen Drehung:

Im Anfang: $[\alpha]_{r.} = -21{,}89°$, nach $^3/_4$ Jahren: $[\alpha]_{r.} = -21{,}67°$.

Beckmann jedoch gibt an, daß sich die Drehung innerhalb eines halben Jahres von $[\alpha]_D = -24{,}30°$ auf $[\alpha]_D = -19{,}67°$ und nach einem Jahre von $[\alpha]_D = -24{,}18°$ auf $[\alpha]_D = -17{,}67°$ geändert habe. Diese große Abnahme ist wohl dadurch zu erklären, daß das Beckmannsche Präparat damals nicht ganz rein war, da es anscheinend nicht durch Vakuumdestillation rektifiziert war. Es geht dies auch noch aus dem Verhalten nach den Angaben Beckmanns[1]) beim Erhitzen mit Eisessig hervor, wonach Bräunung eintreten soll, was bei dem hier vorliegenden Präparat nicht der Fall war.

II. Die Rotationsdispersion des *l*-Menthons in verschiedenen organischen Lösungsmitteln.

Zum Studium der eventuell vorhandenen Gesetzmäßigkeiten wurden die verschiedensten Verbindungen herangezogen, wie sich aus dem Folgenden ergibt.

Kohlenwasserstoffe.

Benzol:

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
			$c = 25{,}007$, $l = 0{,}2$ dcm, $t = 20°$			
α	− 0,79°	1,02	1,22	1,63	1,71	− 2,05°
$[\alpha]$	−15,80°	20,39	24,39	32,59	34,19	−40,99°
			$c = 12{,}5035$, $l = 1$ dcm, $t = 20°$			
α	− 1,84°	2,31	2,90	3,82	4,06	− 4,74°
$[\alpha]$	−14,72°	18,47	23,19	30,55	32,47	−37,91°
			$c = 5{,}298$, $l = 1$ dcm			
α	− 0,69°	0,80	1,00	1,29	1,40	− 1,83°
$[\alpha]$	−13,02°	15,10	18,88	24,35	27,67	−34,54°

[1]) Ann. Chem. **250**, 338 (1888).

$c = 3{,}137$, $l = 1$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 0,47°	0,60	0,71	0,90	1,00	− 1,30°
$[\alpha]$	−14,98°	19,12	22,63	28,69	31,88	−41,44°

Der Dispersionskoeffizient in Konzentration 5 : 100 beträgt für

$$\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}65.$$

Toluol:

$c = 25{,}560$, $l = 1$ dcm

α	− 4,34°	5,91	6,90	7,68	9,50	−11,38°
$[\alpha]$	−16,98°	21,17	27,00	30,05	37,17	−44,52°

$c = 12{,}780$, $l = 1$ dcm

α	− 1,96°	2,59	3,11	3,86	4,52	− 5,19°
$[\alpha]$	−15,34°	20,27	24,34	30,20	35,37	−40,61°

$c = 5{,}028$, $l = 1$ dcm

α	− 0,71°	0,81	1,01	1,21	1,50	− 1,99°
$[\alpha]$	−14,12°	17,70	20,09	24,07	29,83	−39,58°

$c = 2{,}514$, $l = 1$ dcm

α	− 0,33°	0,40	0,55	0,60	0,75	− 0,92°
$[\alpha]$	−13,13°	15,91	21,88	23,87	29,83	−36,60°

Der Dispersionskoeffizient ist für $c = 5$ $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}80$.

Beide Lösungsmittel bewirken eine ziemlich starke Drehungsverminderung im Vergleich zu der Drehungsgröße des reinen *l*-Menthons. Diese macht sich schon im roten Licht bemerkbar, in welchem die spezifische Drehung des Menthons − 21,89° beträgt, während sie im Benzol und Toluol auf rund − 14° herabsinkt. Auch Tubandt[1]) beobachtete im gelben Licht in Benzol eine bedeutend niedrigere Drehung als in anderen Lösungsmitteln. Ähnlich verhält sich das äpfelsaure Dimethyl, das nach den Beobachtungen von H. Grossmann und Landau[2]) in Lösungen aromatischer Kohlenwasserstoffe ebenfalls eine Abschwächung der Linksdrehung aufweist. Die Einführung einer Methylgruppe in das Benzol scheint dagegen beim Menthon keinen so starken Einfluß auszuüben, wie bei dem erwähnten Ester. Die spezifische Drehung fällt mit abnehmender Konzentration beim Toluol, beim Benzol dagegen weist sie ein

[1]) Ann. Chem. 339, 64 (1905).
[2]) Z. f. physik. Chem. 76, 146 (1910).

Minimum in der Konzentration 5 auf. Ähnliches stellte schon Přibram[1]) und genauer Hein[2]) bei der Konzentration 80,37 für Nicotin in Wasser bei 20° fest, während H. Vogel[3]) beim Campher in Isovaleriansäure und Capronsäure allerdings nur bei hohen Konzentrationen Minima fand. Der Dispersionskoeffizient des *l*-Menthons in Toluol ist der größte von allen bei diesem Keton bei gewöhnlicher Temperatur beobachteten, mit Ausnahme derjenigen Lösungsmittel, die Inversion des *l*-Menthons bewirken. — Weitere Substituenten des Benzols werden noch später besprochen werden.

Alkohole.

Methylalkohol:

$c = 5{,}411$, $l = 1$ dcm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 0,95°	1,15	1,55	1,74	2,22	− 2,51°
$[\alpha]$	−17,56°	21,25	28,65	32,16	41,03	−46,39°

$c = 2{,}7055$, $l = 1$ dcm

α	− 0,47°	0,56	0,77	0,86	1,11	− 1,25°
$[\alpha]$	−17,37°	20,70	28,46	31,79	41,03	−46,20°

Dispersionskoeffizient für $c = 5$ $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}43$.

Äthylalkohol:

$c = 26{,}06$, $l = 0{,}2$ dcm

α	− 1,04°	1,28	1,76	2,04	2,40	− 2,77°
$[\alpha]$	−19,95°	24,56	33,77	39,14	46,65	−53,15°

$c = 13{,}03$, $l = 1$ dcm

α	− 2,54°	3,15	4,24	5,08	5,67	− 6,39°
$[\alpha]$	−19,49°	24,17	32,54	38,99	43,51	−49,04°

$c = 4{,}218$, $l = 1$ dcm

α	− 0,80°	1,01	1,26	1,60	1,82	− 2,06°
$[\alpha]$	−18,97°	23,95	29,87	37,93	43,15	−48,84°

$c = 2{,}109$, $l = 1$ dcm

α	− 0,39°	0,50	0,62	0,70	0,85	− 1,00°
$[\alpha]$	−18,49°	23,71	29,40	33,19	40,30	−47,42°

Der Einfluß der Alkohole auf die Drehung des Menthons scheint nach obigen Zahlen nicht sehr groß zu sein; dies wird

[1]) Ber. 20, 1848 (1887).
[2]) Inaug.-Diss. Berlin 1890.
[3]) Inaug.-Diss. Berlin 1892, S. 34.

auch durch die geringen Unterschiede in der Konzentration bestätigt. — Die Methylgruppe bewirkt eine etwas niedrigere Drehung, während die Dispersionskoeffizienten in beiden Alkoholen sich nur wenig voneinander unterscheiden. Das Verhalten des Menthons ähnelt hierin dem des Camphers, bei dem Vogel[1]) feststellte, daß mit steigendem Molekulargewicht der Alkohole die Drehungsbeeinflussung abnimmt. Tubandt[2]) untersuchte die Drehung des Menthons im gelben Licht in Äthylalkohol und fand, daß die Konzentration keinen Einfluß auf die Drehung in diesem Lösungsmittel habe. Daß jedoch ein, wenn auch geringer Unterschied vorhanden ist, konnte hier durch die Untersuchung in den Farben vor kürzerer Wellenlänge gezeigt werden, weil durch die in diesen Lichtarten auftretenden höheren Drehungswinkel die Differenzen in den Konzentrationen vergrößert und dadurch deutlicher werden.

Äther.

Äthyläther (reinster, über Natrium destilliert):

$c = 5{,}103$, $l = 1$ cm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 1,03°	1,19	1,57	1,87	2,15	− 2,50°
$[\alpha]$	−20,80°	23,32	30,77	36,64	42,13	−48,99°

$c = 2{,}5515$, $l = 1$ dcm

α	− 0,51°	0,59	0,78	0,94	1,08	− 1,25°
$[\alpha]$	−19,99°	23,12	30,57	36,84	42,33	−48,99°

Dispersionskoeffizient für $c = 5$ $\dfrac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}43.$

Die Drehung des *l*-Menthons[3]) in Äther nähert sich noch stärker als die in Alkohol der Rotation des reinen Ketons. Auch der geringe Einfluß der Konzentration deutet an, daß es sich hier zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel, wenn überhaupt um eine Verbindung, nur um ganz lose Verkettung handeln kann. Der Dispersionskoeffizient gleicht ebenfalls dem des reinen *l*-Menthons.

---

[1]) A. a. O. S. 61. [2]) A. a. O. S. 46.

[3]) Über die Rotationsdispersion weiterer Terpene, des *d*-Carvons und des *d*-Fenchons, vgl. K. Brauer, Inaug.-Diss. Berlin 1912.

Aldehyde.

Benzaldehyd:

$c = 25{,}710$, $l = 1$ dcm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 4,64°	5,65	7,19	8,59	9,73	−11,63°
$[\alpha]$	−18,05°	21,98	27,97	33,41	37,85	−45,24°

$c = 12{,}855$, $l = 1$ dcm

α	− 2,21°	2,87	3,54	3,92	4,75	− 5,50°
$[\alpha]$	−17,19°	22,28	27,54	30,49	36,95	−42,79°

$c = 7{,}604$, $l = 1$ dcm

α	− 0,90°	1,03	1,35	1,54	1,92	− 2,27°
$[\alpha]$	−19,55°	22,38	29,32	33,45	42,28	−49,30°

$c = 2{,}174$, $l = 1$ dcm

α	− 0,47°	0,56	0,69	0,80	0,97	− 1,15°
$[\alpha]$	−17,32°	20,63	25,42	29,48	35,74	−42,37°

Dispersionskoeffizient für $c = 5$ $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}52$.

Im Gegensatz zum weinsauren Diäthyl[1]) zeigt der Benzaldehyd keine starke Beeinflussung der Drehungsgröße des Menthons; dagegen ähnelt sein Verhalten dem beim äpfelsauren Dimethyl[2]) beobachteten Erscheinungen, indem auch hier in der Konzentration 5 die höchste Rotationsdispersion zu verzeichnen ist; allerdings wird im allgemeinen durch diesen Aldehyd beim Menthon die Drehung erniedrigt, während bei dem Ester der Äpfelsäure die Linksdrehung vermehrt wird.

Ketone.

Aceton:

$c = 26{,}154$, $l = 0{,}2$ dcm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 1,02°	1,37	1,64	1,92	2,21	− 2,67°
$[\alpha]$	−19,50°	26,19	31,35	36,71	42,25	−51,04°

$c = 13{,}077$, $l = 1$ dcm

α	− 2,54°	3,33	3,91	4,75	5,35	− 6,35°
$[\alpha]$	−19,42°	25,47	29,90	36,32	40,91	−48,56°

---

[1]) Rothgiesser, Z. f. physik. Chem. 73, 155 (1910), sowie Inaug.-Diss. Berlin 1910.

[2]) B. Landau a. a. O. S. 152.

$c = 4{,}889$, $l = 1$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 1,02°	1,25	1,57	1,85	2,02	− 2,48°
$[\alpha]$	−20,86°	25,57	32,11	37,84	41,32	−50,73°

$c = 2{,}4445$, $l = 1$ dcm

α	− 0,50°	0,61	0,75	0,90	1,04	− 1,24°
$[\alpha]$	−20,45°	24,95	30,67	36,81	42,54	−50,73°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}43.$

Die Werte für das Aceton gleichen dem beim Äther ermittelten und nähern sich der Drehung des reinen Menthons.

Säuren.

Essigsäure:

$c = 26{,}160$, $l = 0{,}2$ dcm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 0,90°	1,21	1,50	1,96	2,14	− 2,38°
$[\alpha]$	−17,20°	22,13	28,67	37,46	40,90	−45,49°

$c = 13{,}072$, $l = 1$ dcm

α	− 2,26°	2,96	3,52	4,38	4,80	− 5,50°
$[\alpha]$	−17,29°	22,64	26,93	33,51	36,72	−42,07°

$c = 4{,}860$, $l = 1$ dcm

α	− 0,84°	1,08	1,34	1,57	1,76	− 1,92°
$[\alpha]$	−17,28°	22,22	27,57	32,30	36,21	−39,51°

$c = 2{,}430$, $l = 1$ dcm

α	− 0,40°	0,56	0,66	0,88	0,97	− 1,07°
$[\alpha]$	−16,46°	23,05	27,16	36,21	39,92	−44,03°

Dispersionskoeffizient für $c = 5$: $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}29.$

Propionsäure:

$c = 25{,}788$, $l = 0{,}2$ dcm

α	− 1,04°	1,15	1,49	1,79	2,09	− 2,31°
$[\alpha]$	−20,16°	22,30	28,89	34,71	40,52	−44,79°

$c = 12{,}894$, $l = 1$ dcm

α	− 2,55°	2,85	3,58	4,44	5,09	− 5,66°
$[\alpha]$	−19,78°	22,10	27,76	34,43	39,48	−43,90°

$c = 5{,}414$, $l = 1$ dcm

α	− 1,03°	1,15	1,49	1,80	2,09	− 2,22°
$[\alpha]$	−19,02°	21,24	27,52	33,25	38,61	−41,00°

$c = 2{,}707$, $l = 1$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 0,50°	0,57	0,74	0,89	1,06	− 1,12°
$[\alpha]$	−18,47°	21,06	27,34	32,88	39,16	−31,37°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}16.$

n-Buttersäure:

$c = 25{,}113$, $l = 0{,}2$ dcm

α	− 0,88°	1,20	1,46	1,80	1,98	− 2,25°
$[\alpha]$	−17,52°	23,89	29,07	35,84	39,42	−44,80°

$c = 5{,}002$, $l = 1$ dcm

α	− 0,85°	1,04	1,37	1,64	1,89	− 2,09°
$[\alpha]$	−16,99°	20,79	27,39	32,79	37,79	−41,78°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}46.$

iso-Buttersäure:

$c = 25{,}493$, $l = 0{,}2$ dcm

α	− 0,93°	1,17	1,52	1,97	2,14	− 2,36°
$[\alpha]$	−18,24°	22,95	29,81	38,64	41,97	−46,29°

$c = 5{,}328$, $l = 1$ dcm

α	− 0,85°	1,08	1,38	1,74	1,91	− 2,25°
$[\alpha]$	−15,78°	20,04	25,61	32,30	35,45	−41,76°

Dispersionskoeffiziont: $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}65.$

Von den Säuren wurde eine größere Anzahl aus dem Grunde untersucht, weil nach den Beobachtungen Beckmanns einige anorganische Säuren Inversion des *l*-Menthons bewirken. Jedoch war dies bei gewöhnlicher Temperatur in den oben erwähnten Säuren auch nach mehrtägigem Stehenlassen nicht der Fall. Eine Ausnahme bildete wie in den vielen anderen Fällen die Ameisensäure, die daher später besonders besprochen werden soll.

Die angegebenen Werte zeigen, daß die Säuren die spezifische Drehung des Menthons erniedrigen, wenn auch nicht so stark, wie beispielsweise beim Benzol. Im Einklang damit stehen die Konzentrationskurven, die sich normalerweise mit wachsender Konzentration der Drehungsgröße des reinen Ketons nähern. Untereinander verglichen, zeigen die Säuren keine so

starken Unterschiede, wie sie Landau[1]) beim äpfelsauren Dimethyl und Vogel[2]) beim Campher beobachteten. Wenn auch beim Menthon ein stärkerer Einfluß der Säure im allgemeinen mit wachsender Anzahl der Kohlenstoffatome festzustellen ist, so fällt jedoch die Propionsäure heraus. Der Dispersionskoeffizient wächst ebenfalls mit steigendem Molekulargewicht der Säure und ist in der iso-Buttersäure mit 2,65 am größten; jedoch bildet auch hier die Propionsäure eine Ausnahme. Der Dispersionskoeffizient in der letzteren Säure ist der kleinste von allen bei dem Menthon bei gewöhnlicher Temperatur beobachteten.

Zweibasische Säuren, sowie aromatische, konnten nicht untersucht werden, da sie bei der Versuchstemperatur fest sind. Dagegen wurde noch ein Säureanhydrid untersucht:

Essigsäureanhydrid:

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
		$c = 26{,}340$, $l = 0{,}2$ dcm				
α	− 1,05°	1,34	1,66	2,18	2,33	− 2,52°
$[\alpha]$	−19,93°	25,44	31,52	41,38	44,23	−47,84°
		$c = 13{,}170$, $l = 1$ dcm				
α	− 2,52°	3,23	3,87	5,09	5,36	− 6,02°
$[\alpha]$	−19,13°	24,53	29,38	38,65	40,70	−45,71°
		$c = 5{,}278$, $l = 1$ dcm				
α	− 1,00°	1,28	1,50	2,03	2,19	− 2,39°
$[\alpha]$	−18,95°	22,25	28,42	38,46	41,49	−45,28°
		$c = 1{,}084$, $l = 1$ dcm				
α	− 0,17°	0,24	0,28	0,38	0,43	− 0,46°
$[\alpha]$	−15,68°	22,14	25,83	35,05	39,67	−42,44°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}39.$

Der Einfluß des Essigsäureanhydrids auf die Drehungsgröße des *l*-Menthons ist noch etwas geringer als bei der Essigsäure und nähert sich der Propionsäure. Die spezifische Drehung nimmt wie bei den Säuren mit steigender Verdünnung ab; um dies hier noch zu verdeutlichen, wurde eine noch schwächere Konzentration als sonst angewandt.

[1]) A. a. O. S. 158. [2]) A. a. O. S. 60.

Ester.

Essigsaures Äthyl:

$c = 5{,}331$, $l = 1$ dcm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 1,02°	1,26	1,65	1,86	2,28	− 2,49°
$[\alpha]$	−19,13°	23,63	30,95	34,89	42,77	−46,71°

$c = 2{,}6655$, $l = 1$ dcm

α	− 0,50°	0,63	0,82	0,94	1,14	− 1,25°
$[\alpha]$	18,76°	23,63	30,76	35,26	42,77	−46,90°

Dispersionskoeffizient für $c = 5$: $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}44$.

Acetessigsaures Äthyl:

$c = 5{,}667$, $l = 1$ dcm

α	− 1,15°	1,32	1,73	1,95	2,44	− 2,63°
$[\alpha]$	−20,33°	23,33	30,58	34,47	43,13	−46,49°

$c = 2{,}8285$, $l = 1$ dcm

α	− 0,57°	0,65	0,86	0,98	1,22	− 1,32°
$[\alpha]$	−20,15°	22,98	30,40	34,65	43,31	−46,67°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}29$.

Wie zu erwarten war, unterscheidet sich die Drehung in dem oben aufgeführten Ester nur wenig von der des reinen Menthons, was wiederum dem Verhalten des äpfelsauren Dimethyls[1]) und Camphers[2]) analog ist. Die Werte gleichen den bei Äther ermittelten; auch zeigen sie ebenso wie beim essigsauren Anhydrid, daß durch Verschluß der Hydroxylgruppe der Einfluß des Lösungsmittels auch die Veränderung der Drehung geringer wird. Die Wirkung der Einführung einer weiteren Gruppe in das Molekül des Lösungsmittels zeigt der Versuch mit Acetessigester. Der Unterschied zwischen ihm und dem essigsauren Äthyl ist nur gering; auch zeigte sich hier kein Einfluß der Konzentration, wohl aus den Gründen, die schon beim Äther angegeben worden sind.

---

[1]) H. Grossmann u. B. Landau, a. a. O. S. 167.

[2]) H. Landolt, Das opt. Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 168, 1898.

Halogenhaltige Verbindungen.

Chloroform:

$c = 5{,}660$, $l = 1$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 1,40°	1,62	2,16	2,50	2,95	− 3,32°
$[\alpha]$	−24,74°	28,62	38,16	44,17	52,12	−58,39°

$c = 2{,}830$, $l = 1$ dcm

α	− 0,70°	0,80	1,08	1,25	1,48	− 1,65°
$[\alpha]$	−24,74°	28,27	38,16	44,17	52,30	−58,30°

Dispersionskoeffizient für $c = 5$: $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}36$.

Dichloräthylen (symm.):

$c = 24{,}009$, $l = 1$ dcm

α	− 4,77°	5,75	7,47	8,27	10,02	−12,22°
$[\alpha]$	−19,87°	23,95	31,11	34,45	41,74	−50,90°

$c = 13{,}4310$, $l = 1$ dcm

α	− 2,62°	3,45	4,21	4,69	5,56	− 6,47°
$[\alpha]$	−19,51°	25,65	31,35	34,92	41,40	−48,17°

$c = 5{,}4140$, $l = 1$ dcm

α	− 0,93°	1,03	1,36	1,54	2,04	− 2,48°
$[\alpha]$	−17,18°	19,02	25,12	28,44	37,68	−45,81°

$c = 2{,}979$, $l = 1$ dcm

α	− 0,65°	0,76	0,85	1,00	1,10	− 1,36°
$[\alpha]$	−21,82°	25,51	26,53	33,57	36,93	−45,65°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}67$.

Trichloräthylen:

$c = 25{,}5056$, $l = 1$ dcm, $t = 20°$

α	− 5,29°	6,64	8,64	9,62	11,61	−13,14°
$[\alpha]$	−20,74°	26,03	33,87	37,72	45,52	−51,52°

o-Dichlorbenzol[1]**:**

$c = 25{,}7150$, $l = 1$ dcm

α	− 4,45°	5,55	7,09	8,13	9,75	−11,50°
$[\alpha]$	−17,31°	21,58	27,26	31,62	37,92	−44,72°

$c = 12{,}8575$, $l = 1$ dcm

α	− 2,09°	2,62	3,38	3,86	4,34	− 5,36°
$[\alpha]$	−16,25°	20,38	26,29	30,02	33,75	−41,69°

$c = 5{,}1776$, $l = 1$ dcm

α	− 0,80°	1,10	1,23	1,48	1,74	− 2,20°
$[\alpha]$	−15,45°	21,25	23,76	28,58	33,61	−42,49°

[1]) Präparat der chem. Werke Griesheim-Elektron.

$c = 2{,}5888$, $l = 1$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 0,39°	0,50	0,71	0,80	0,92	− 1,20°
$[\alpha]$	−15,06°	19,31	27,43	30,90	35,54	−46,35°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}75.$

Brombenzol:

$c = 7{,}714$, $l = 1$ dcm

α	− 1,27°	1,49	1,72	2,20	2,72	− 3,10°
$[\alpha]$	−16,46°	19,32	22,30	28,52	35,26	−40,19°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}44.$

Die untersuchten Halogenverbindungen wirken nicht alle in gleicher Weise auf das *l*-Menthon ein. Während Di- und Trichloräthylen kaum größeren Einfluß zeigen als beispielsweise Äthylalkohol, veranlassen die Chlorderivate des Benzols eine Drehungserniedrigung, die jedoch nicht so weit geht, wie beim Benzol selbst. Ganz anders dagegen verhält sich das Chloroform, das eine Erhöhung der spezifischen Drehung des Menthons um fast 13% bewirkt. Es steht hiermit im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Lösungsmitteln, die sämtlich die Drehung des reinen aktiven Stoffes mehr oder weniger erniedrigen. — Daß dem Chloroform öfters eine charakteristische Rolle zukommt, betonte schon Walden in seinem zusammenfassenden Vortrag. Beim Campher dagegen erhöht Chloroform nach Vogel die Drehung nicht und nimmt auch den anderen Lösungsmitteln gegenüber keine Sonderstellung ein. Bromoform wirkt auf Menthon ganz besonders stark ein, indem es allmähliche Drehungsänderung mit der Zeit (Mutarotation) hervorruft; es soll daher später noch besonders besprochen werden.

Die nach 3 Monaten beobachtete Veränderung der Drehung, die sich in einer Lösung im Trichloräthylen zeigte, kann für die Betrachtung insofern ausscheiden, als diese Verbindung ja leicht einer Zersetzung unter Salzsäureabspaltung unterliegt, die noch natürlich nach den älteren Untersuchungen Beckmanns die sogenannte Inversion des *l*-Menthons zu bewirken vermag.

Stickstoffhaltige Verbindungen.

Anilin (aus Sulfat hergestelltes, das vor Gebrauch nochmals destilliert wurde):

$c = 5{,}249$, $l = 1$ dcm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 0,87°	1,04	1,43	1,45	1,97	− 2,25°
$[\alpha]$	−16,57°	19,81	27,24	27,62	37,53	−42,87°

$c = 2{,}6245$, $l = 1$ dcm

α	− 0,44°	0,53	0,72	0,73	1,00	− 1,10°
$[\alpha]$	−16,77°	20,19	27,43	27,81	38,10	−41,91°

Dispersionskoeffizient für $c = 5$: $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}59$.

Dimethylanilin.

$c = 4{,}696$, $l = 1$ dcm

α	− 0,72°	0,94	1,35	− 1,43°	—	—
$[\alpha]$	−15,33°	20,02	28,75	−34,96°	—	—

Nitrobenzol:

$c = 6{,}049$, $l = 1$ dcm

α	− 1,20°	1,37	1,98	2,19	2,70	− 3,02°
$[\alpha]$	−19,84°	22,65	32,73	36,20	44,64	−49,93°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}51$.

Benzylcyanid:

$c = 4{,}679$, $l = 1$ dcm

α	− 0,82°	1,00	1,21	1,45	1,79	− 1,88°
$[\alpha]$	−17,53°	21,37	25,86	30,99	38,26	−40,18°

$c = 2{,}3395$, $l = 1$ dcm

α	− 0,41°	0,49	0,60	0,70	0,89	− 0,94°
$[\alpha]$	−17,53°	20,94	25,65	29,92	38,04	−40,18°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}29$.

Pyridin:

$c = 25{,}7254$, $l = 1$ dcm

α	− 4,26°	5,35	6,74	7,60	9,07	−10,60°
$[\alpha]$	−16,56°	20,80	26,20	29,54	35,26	−41,21°

$c = 12{,}8627$, $l = 1$ dcm

α	− 2,02°	2,49	3,23	3,58	4,23	− 4,76°
$[\alpha]$	−15,70°	19,36	25,11	27,83	32,89	−37,01°

$c = 4{,}979$, $l = 1$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 0,71°	0,89	1,12	1,26	1,46	− 1,63°
$[\alpha]$	−14,26°	17,88	22,49	25,31	29,32	−32,74°

$c = 2{,}4895$, $l = 1$ dcm

α	− 0,34°	0,43	0,54	0,61	0,71	− 0,80°
$[\alpha]$	−13,66°	17,27	21,69	24,50	28,52	−32,13°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_v.}{[\alpha]_r.} = 2{,}29.$

Die Beobachtung des Menthons in Anilin und Dimethylanilin gestaltete sich schwierig, da beide Lösungen sich bald braun färbten. Von dem letzteren, wo dies besonders stark der Fall war, sind daher nur einige Farben bestimmt worden. — Fast sämtliche hier aufgeführten Lösungsmittel bewirken eine ziemlich starke Drehungserniedrigung des *l*-Menthons, indem sie sich den Werten des Ketons in Benzol nähern, von dem sich ja die meisten ableiten. Auch die andere ringförmige Verbindung, das Pyridin, zeigt ähnliche Zahlen. Eine Ausnahme bildet hier nur das Nitrobenzol, das bedeutend höhere Drehung, den Winkeln des Menthons in Alkohol gleichkommend, erzeugt. Hier verhält sich das Menthon ganz anders wie das äpfelsaure Dimethyl[1]): bei diesem bewirken Anilin, Benzylcyanid, besonders aber Pyridin, sehr starke Linksdrehung. Nitrobenzol dagegen schwächt diese bis zur Drehungsumkehr in einigen Farben ab, während beim Menthon gerade das Nitrobenzol stärkere Linksdrehung hervorruft als die anderen stickstoffhaltigen Solventien. Der Weinsäurediäthylester[2]) verhält sich ähnlich wie das äpfelsaure Dimethyl. Beim Menthol indessen stellten H. Grossmann und F. Rothgiesser[3]) in Anilin eine ähnliche Drehungserniedrigung fest, wie sie hier bei dem Keton vorliegt.

Schwefelhaltige Verbindungen.

Schwefelkohlenstoff:

$c = 21{,}013$, $l = 0{,}2$ dcm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 0,80°	1,00	1,32	1,74	1,90	− 2,25°
$[\alpha]$	−19,04°	23,79	31,41	41,40	45,21	−53,54°

[1]) B. Landau, a. a. O. S. 195.
[2]) A. a. O. S. 157. [3]) A. a. O. S. 162.

$c = 10{,}507$, $l = 1$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 1,86°	2,39	2,99	3,97	4,35	− 5,12°
$[\alpha]$	−17,70°	22,75	28,46	37,78	41,40	−48,73°

$c = 5{,}866$, $l = 1$ dcm

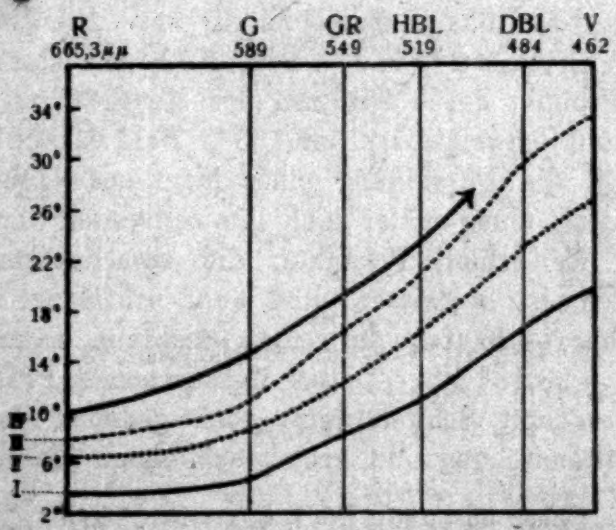
α	− 0,86°	1,00	1,32	1,79	1,92	− 2,29°
$[\alpha]$	−15,40°	17,90	23,63	32,04	34,37	−41,00°

$c = 2{,}618$, $l = 1$ dcm

α	− 0,40°	0,49	0,77	1,00	1,13	− 1,21°
$[\alpha]$	−15,28°	18,73	29,41	38,20	43,16	−46,22°

Dispersionskoeffizient $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}66.$

Der Einfluß dieses Lösungsmittels auf die spezifische Drehung des Menthons ist kein sehr großer und zeigt hierin Ähnlichkeit mit dem äpfelsauren Dimethyl, das allerdings nur in anderen schwefelhaltigen Verbindungen untersucht worden ist, da es sich in Schwefelkohlenstoff nicht löst. — Ein geringes Minimum in der Konzentration, das allerdings erst in den Farben kürzerer Wellenlänge deutlicher wird, zeigt sich beim Menthon in der Konzentration 5 analog dem Verhalten des erwähnten Esters in Allylsenföl bei Konzentration 12,5 : 100.



I. Rotationsdispersion des *l*-Menthons. II. Rotationsdispersion des *l*-Menthons in Benzol, III. in Chloroform, IV. in o-Dichlorbenzol, V. in Essigsäure, VI. in Äthylalkohol.

Um ein Gesamtbild von dem Einfluß der verschiedenen Lösungsmittel auf die Rotationsdispersion des *l*-Menthons zu geben, sind die spezifischen Drehungen des Ketons in einigen Solventien auf der Ordinatenachse eines Koordinatensystems abgetragen, während die Wellenlängen auf der Abszisse verzeichnet sind.

Um das vorstehende Kurvenblatt nicht unübersichtlich zu machen, sind die Drehungsgrößen in den Lösungsmitteln, deren graphische Darstellung mit einer der Kurven infolge der Verkleinerung zum größten Teil zusammenfällt, nicht gezeichnet worden. Die Kurven verlaufen normal; wie man deutlich sieht, weist *l*-Menthon in Benzol die niedrigste, in Chloroform die höchste Drehung auf, während alle anderen Lösungsmittel dazwischen liegen, d. h. im roten Licht zwischen $-13°$ und $-25°$ und im violetten Licht zwischen ca. $-35°$ und $-60°$.

III. Die sogenannte „Inversion" des *l*-Menthons.

Über den eigentümlichen Verlauf der „Inversion" des *l*-Menthons liegen mehrere Arbeiten vor, deren kurze Charakterisierung zum Verständnis des Folgenden notwendig erscheint.

Im Jahre 1881 stellte Moriya[1]) zuerst ein Menthon durch Oxydation des Menthols mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung dar, das scheinbar inaktiv war. Ein Jahr später gewannen Atkinson[2]) und Yoshida[3]) ein stark rechtsdrehendes Produkt durch Erhitzen des Menthols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf 135°. Bald darauf beschrieb Beckmann[3]) die Darstellung eines Menthons ebenfalls aus Menthol mittels eines später nach ihm benannten Chromsäuregemisches. Er erhielt Produkte, die zum erstenmal eine Linksdrehung aufwiesen, und zwar schwankte $[\alpha]_D$ von $-24{,}78°$ bis $-28{,}46°$; für reines *l*-Menthon nahm er den Wert von $-28{,}18°$ an. Dieses linksdrehende Produkt nun behandelte er mit Schwefelsäure nach genauer Vorschrift[4]) in einer Kältemischung und erhielt schließlich Menthone, die

[1]) Journ. Chem. Soc. 1881, Bd. I, S. 77; Ber. 14, Ref. 1110 (1881).
[2]) Journ. Chem. Soc. 1882, S. 49; Ber. 15, Ref. 944 (1882).
[3]) Chem.-Ztg. 1887, S. 213 u. 1625; Pharm. Zentralhalle 87, 509.
[4]) Ann. Chem. 250, 334 (1888).

eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = +26{,}33°$ bis $+28{,}14°$ zeigten.

Wenn es auch auffällig war, daß beispielsweise das Oxim des *l*-Menthons fest war mit einer Drehung von $[\alpha]_D = -40{,}75°$ bis $42{,}51°$ in alkoholischer Lösung (die salzsaure Verbindung dreht $[\alpha]_D = -61{,}16°$), das des sogenannten *d*-Menthons dagegen flüssig war und merkwürdigerweise gleichfalls nach links drehte mit einer Drehung von $[\alpha]_D = -4{,}85$ bis $-6{,}67°$ (die Salzsäureverbindung $-24{,}48°$), so nahm doch Beckmann[1]) an, daß beide Menthone einheitliche Körper und infolge Gleichheit des Molekulargewichts, der Refraktion, sowie Polarisation optische Antipoden seien. Obwohl es ferner eigentlich auffallen mußte, daß Wallach[2]) aus dem *l*-Menthon ein Gemisch von *l*- und *r*-Menthylamin, die bestimmt keine Antipoden waren, mittels Ammoniumformiats erhielt, aus dem *d*-Menthon direkt jedoch kein *d*-Menthylamin bekam, so zog sich doch die Annahme von Antipoden für die beiden Menthone fast 10 Jahre durch die Literatur[3]) hin, bis Beckmann[4]) selbst im Jahre 1897 zeigen konnte, daß er durch Reduktion des *l*-Menthons und Behandeln mit Benzoesäureanhydrid usw. zunächst ein Isomenthol von $+2{,}03°$ und durch dessen Oxydation wieder ein Menthon erhielt, das $[\alpha]_D = +30{,}2$ bis $35{,}1°$ drehte. Daraus schloß er, daß das *d*-Menthon von 28° kein Antipode des *l*-Menthons, sondern ein Gemisch von *l*-Menthon und *d*-Isomenthon sein müßte. In neuester Zeit schließlich gewann er mit einer Reihe von Körpern als Zwischenprodukte, deren Aufführung zu weit führen würde, vom Oxim ausgehend, ein *d*-Isomenthon, das sogar die hohe Drehung

---

[1]) A. a. O. S. 337. [2]) Ann. Chem. **276**, S. 305 u. 313.

[3]) So finden wir im Beilstein, 3. Aufl., Bd. III, 478 (1897), noch 3 Mentone (*i*, *l* und *r*) angegeben, die erst im Jahre 1904 im Ergänzungsband zu einem zusammengezogen wurden. — Auch im Landolt-Börnstein, phys. chem. Tab., III. Aufl., 1905, S. 680, der neuesten bisher erschienenen Auflage, ist *r*-Menthon wie ein einheitlicher Körper mit seinen Konstanten angegeben, obwohl es doch jetzt unzweifelhaft ist (s. o.), daß man es mit keinem Körper von einheitlicher Zusammensetzung zu tun hat.

[4]) Dies. Journ. [2] **55**, 28 (1897). Vgl. auch Ann. Chem. **289**, 365; **292**, 1; Chem.-Ztg. **1903**, S. 953; Ber. **29**, 418; Verh. dtsch. Naturf. u. Ärzte zu Cassel, Ref. II, 110; Ber. **42**, 846 (1909).

von + 93,2° haben soll. — Henry Dent Gardner, W. Henry Perkin jr. und Hubert Watson[1]) gewannen aus verschiedenen von ihnen dargestellten Isomenthonmono- und dicarbonsäuren durch Abspaltung von Kohlensäure rechtsdrehende Menthone von + 15,4 bis 33° und sprechen sogar die Vermuthung aus, daß auch das *l*-Menthon von 28° „kein einheitlicher Körper sei, sondern stets noch Isomenthon enthielte". — Infolge des verschiedenen Drehungsvermögens in Alkohol nahm auch Tubandt[2]) an, daß die beiden Menthone keine Antipoden seien.

Wenn man nun berücksichtigt, daß man sich zuerst vollkommen über die Verschiedenheit der Oxime hinweggesetzt hatte, und daß die späteren Beckmannschen Versuche doch erst auf sehr kompliziertem Wege das Nichtvorhandensein von Antipoden nachzuweisen versuchten, ferner jedesmal ein anderes „Isomenthon" entstand — also man nie sicher sein konnte, ob vielleicht durch andere Komplikationen bei den vielen Zwischenkörpern ein stärker rechtsdrehendes Produkt entsteht —, so fehlte eigentlich immer noch ein exakter Nachweis, daß keine Antipoden vorliegen. So schwierig nun der Beweis auf chemischem Wege erscheint, so einfach ist er auch auf physikalischem, d. h. optischem Wege: die Bestimmung der Rotationsdispersion des *l*- und sogenannten *d*-Menthons gibt hier ziemlich schnellste und sicherste Auskunft; denn hiernach liegen zweifellos ganz verschiedene Verhältnisse vor, während die Übereinstimmung im gelben Licht hier nur eine rein zufällige ist.

Als die hier folgenden Versuche schon im Gang waren, erschien eine Arbeit von Tschugaeff[3]), in der auch dieser Forscher auf die verschiedene Dispersion des *l*-Menthons und *d*-Isomenthons hinwies; allerdings beobachtete er nur in vier Farben, während durch die Messungen auch im dunkelblauen und violetten Licht der Unterschied noch weit deutlicher zutage tritt.

Es wurde nun zuerst ein Rechtsmenthon nach Beckmanns[4]) Vorschriften dargestellt, aber zunächst ein bedeutend

[1]) Journ. Chem. Soc. 97, 1756—72; Chem. Centr. 1910, II, S. 1379.
[2]) Inaug.-Diss. Halle 1904, S. 7.
[3]) Z. f. physik. Chem. 76, 473 (1911). [4]) A. a. O.

niedriger drehendes Produkt (I) gewonnen, so daß es erst den Anschein hatte, als ob sich die Angaben von Wallach[1]) bestätigen sollten, nach denen es ihm nicht gelungen ist, ein höher als + 15° drehendes Menthon zu erhalten. Als jedoch der Versuch unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln wiederholt wurde, gelang es ein höher drehendes Präparat zu fassen. Die Lösung wurde nämlich längere Zeit mit dem Schwefelsäuregemisch (3/4 Stunden) außerhalb der Kältemischung in Berührung gelassen. Ferner wurde darauf geachtet, daß bei dem Abstumpfen des letzten Säurerestes die durch die Neutralisationswärme entstehende Temperaturerhöhung möglichst vermindert wurde, indem erst 5—6 mal mit Wasser sorgfältig ausgeschüttelt, die Säure also auf ein Minimum reduziert und schließlich erst vor der Neutralisation eine Probe herauspipettiert wurde, um zu sehen, ob noch höhere Temperatur beim Abstumpfen entsteht. Erst wenn dies nicht mehr der Fall war, wurde mit dem Waschen mit H_2O aufgehört. — Es resultierte schließlich ein klares Öl, dessen Dispersion weiter unten angegeben und mit II bezeichnet ist.

Schließlich wurde noch ein drittes Menthon untersucht, das uns von Herrn Prof. Tubandt[2]) in liebenswürdigster Weise überlassen wurde, um zu sehen, ob auch hier sich dieselben Tatsachen feststellen ließen wie bei dem dargestellten, und um nicht von Zufälligkeiten, die sich bei Untersuchung nur eines Produktes ereignen könnten, abhängig zu sein und falsche Schlüsse zu ziehen. — Die Rotationsdispersion dieser drei rechtsdrehenden Menthone[3]) ergab sich, wie folgt:

I. $l = 0{,}2$ dcm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 1,57°	1,95	2,93	3,80	5,19	+ 6,40°
$[\alpha]$	+ 8,74°	10,85	16,30	21,14	38,88	+34,16°

" im Natriumlicht: $l = 1$ dcm

$\alpha = +12{,}85°$

$[\alpha]_D = +14{,}30°$

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}42$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}91$.

[1]) A. a. O. S. 313.

[2]) Herrn Prof. Dr. Tubandt, Halle a. S., sei für sein freundliches Entgegenkommen und liebenswürdige Auskunft auf mehrere Anfragen auch an dieser Stelle bestens gedankt.

[3]) A. a. O.; Tschugaeff, a. a. O.

II. $l = 0{,}2$ dcm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 2,87°	3,38	5,20	6,05	7,85	+ 9,72°
$[\alpha]$	+15,97°	18,81	28,93	33,56	43,68	+54,08°

im Natriumlicht: $l = 0{,}2$ dcm

$\alpha = + 4{,}06°$

$[\alpha]_D = +22{,}59°$

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}10$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}39$.

III. $l = 0{,}2$ dcm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 2,92°	3,86	5,40	6,48	8,60	+10,12°
$[\alpha]$	+16,25°	21,48	30,05	36,05	47,85	+56,31°

im Natriumlicht: $l = 1$ dcm

$\alpha = +21{,}70°$

$[\alpha]_D = +24{,}15°$

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}22$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}47$.

Das spezifische Gewicht der *d*-Isomenthone war, was mit Beckmanns[1]) Angaben übereinstimmt, etwas höher als das der *l*-Menthone und wurde zu

$$d_4^{20°} = 0{,}8986$$

gefunden; untereinander war das spezifische Gewicht der verschiedenen *d*-Isomenthone praktisch kaum verschieden. Auch der Siedepunkt war derselbe wie beim Linksmenthon: 10 ccm des Menthons II von $[\alpha]_D = + 22{,}59°$ wurden destilliert und gingen bei 207—209° klar über; es waren also bei der Inversion keine anders siedenden Anteile entstanden. Nach der Destillation unter gewöhnlichem Druck hatte das invertierte Menthon analog dem *l*-Menthon nur wenig von seiner Drehungsgröße verloren:

$l = 0{,}25$ dcm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	v.	Na
α	+ 3,55°	+12,10°	+ 5,08°
$[\alpha]$	+15,81°	+53,86°	+22,89°

[1]) A. a. O.

Aus den hier angegebenen Werten geht nun tatsächlich ohne weiteres hervor, daß die rechtsdrehenden Menthone keine Spiegelbilder des *l*-Menthons sind. Am klarsten sieht man dies an den Dispersionskoeffizienten, die bei den Menthonen II und III, welche durch ihre Drehung im gelben Licht einem „Spiegelbild" des *l*-Menthons am meisten ähneln, 3,39 bis 3,47 betragen, während beim *l*-Menthon der Koeffizient nur den Betrag von 2,43 aufweist. Wenn auch die Dispersionskoeffizienten vielfach keine besonderen Aufschlüsse gewähren können (z. B. wenn sich Maxima und Minima in der Rotationsdispersion vorfinden, die durch die Koeffizienten keinen Ausdruck finden), so sind sie doch in diesem Falle von größter Wichtigkeit; denn bei den im folgenden zu besprechenden Menthonen kann man sofort an dem Betrag des Dispersionskoeffizienten erkennen, ob man es mit einem rechtsdrehenden Isomeren zu tun hat, und man ist auf diese Weise von der Größe der einzelnen Winkel, die oft schwankt, unabhängig.

Obwohl die Refraktion des sogenannten *d*-Menthons schon im Jahre 1887 von Nernst[1]) im roten und gelben Licht bestimmt war, schien es immerhin nach Obigem möglich, daß die Menthone auch in der Refraktion verschiedene Dispersionen zeigen würden. Es schien deswegen angebracht, die Refraktion auch in anderen Farben des Spektrums zu verfolgen. Die Untersuchung wurde mit dem Pulfrichschen Refraktometer von Zeiss vorgenommen und ergab folgende Zahlen:

Für *d*-Isomenthon II: $[\alpha]_D = +22{,}59°$.

Lichtart	Abgel. Winkel	i. Brechungsexp.	Molek.-Refr.
gelb D	46° 19′ 42″	1,45067	46,156
rot H_α	45° 52′ 24″	1,44796	45,916
hbl. H_β	47° 43′ 36″	1,45603	46,630
v. H_γ	48° 59′ 48″	1,46024	47,001

Für *d*-Isomenthon III: $[\alpha]_D = +24{,}15°$.

gelb D	46° 15′ 0″	1,45114	46,196
rot H_α	45° 44′ 54″	1,44871	45,982
hlb. H_β	47° 35′ 18″	1,45686	45,703
v. H_γ	48° 44′ 0″	1,46180	47,139

[1]) Ann. Chem. **250**, 336 (1888).

Die entsprechenden Zahlen für *l*-Menthon waren nach den neuen Messungen

Farbe	Abgeles. Winkel	i. Brechungsexp.	Molek.-Refr.
gelb D	46° 28′ 42″	1,44977	46,241
rot H_α	45° 57′ 48″	1,44742	46,082
hellblau H_β	47° 45′ 6″	1,45588	46,783
violett H_γ	49° 1′ 30″	1,46008	47,156

Diese Zahlen stimmen in Rot und Gelb gut mit den Werten von Nernst überein. Es geht jedenfalls aus diesen Refraktionsbestimmungen hervor, daß zwischen *l*-Menthon und *d*-Isomenthon keine erheblichen Unterschiede in der Dispersion vorhanden sind. Dieser Befund spricht wohl zugunsten der Annahme, daß keine tiefgreifenden chemischen, sondern nur sterische Veränderungen bei der sogenannten Inversion in Frage kommen.

Beckmann hat nun, wie schon erwähnt, darauf hingewiesen, daß diese Inversion des Menthons durch bestimmte Agentien, insbesondere einige Säuren erfolgt. Er hat jedoch stets nur die Reaktionsprodukte untersucht. Die Vorgänge in den Lösungen des Menthons in invertierenden reinen Säuren sind noch nie eingehender verfolgt worden. — Es mußte aber diese Untersuchung ganz besonders interessante Resultate ergeben, da man vielleicht durch das optische Verfolgen des Invertierungsvorgangs den merkwürdigen Prozeß der Invertierung des *l*-Menthons, der in der Terpengruppe bisher wohl einzig dasteht, etwas aufklären konnte.

Bisher ist die Inversion des *l*-Menthons in optischer Hinsicht besonders von Tubandt[1]), Vorländer[2]) und Gröbel[3]), und zwar in bezug auf ihre Geschwindigkeit, untersucht worden; jedoch wandten diese Forscher stets eine alkoholische Lösung an, benutzten also das Invertierungsmittel nur als eine Art Katalysator, während bei den im folgenden aufgeführten Untersuchungen dieses als Lösungsmittel selbst, wie erwähnt, diente. — Das *l*-Menthon wurde nun zunächst in einer Reihe organischer Säuren gelöst. Jedoch zeigte sich in der Essigsäure,

[1]) Ann. Chem. **339**, 41 (1905); **354**, 259 (1907); **377**, 284 (1911).
[2]) Ber. **36**, 273 (1903).
[3]) Diss. Halle 1908.

Propionsäure, Buttersäure und Isobuttersäure[1]) bei gewöhnlicher Temperatur keinerlei Übergang in die rechtsdrehenden Isomeren; dasselbe konnte auch festgestellt werden, als eine Lösung des Ketons in 50prozent. Essigsäure, in der sich allerdings nur wenig löste, längere Zeit aufbewahrt wurde. Es wurden daher nunmehr Lösungen von Menthon in diesen Säuren 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, die nach dem Abkühlen polarisiert wurden und nunmehr nach rechts drehten. Es wurden ferner aus diesen Lösungen durch Eingießen in kaltes Wasser die Menthone wieder abgeschieden und folgende Werte erhalten:

l-Menthon in Eisessig 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht:

$c = 25{,}7706$, $l = 0{,}2$ dcm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 0,77°	0,93	1,26	1,77	2,22	+ 2,69°
$[\alpha]$	+14,94°	18,04	24,45	34,34	43,07	+52,19°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}30$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}49$.

Aus dieser Lösung abgeschiedenes Menthon unter denselben Bedingungen polarisiert:

α	+ 1,83°	2,04	3,03	4,24	5,39	+ 6,72°
$[\alpha]$	+10,18°	11,34	16,86	23,59	29,99	+37,39°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}32$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}67$.

l-Menthon in Propionsäure 3 Stunden gekocht:

$c = 25{,}4590$, $l = 0{,}2$ dcm, $t = 20°$

α	+ 0,75°	0,92	1,22	1,55	2,07	+ 2,75°
$[\alpha]$	+14,73°	18,07	23,96	30,44	40,65	+54,07°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}32$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}67$.

Aus dieser Lösung abgeschiedenes Menthon: $l = 0{,}2$ dcm

α	+ 1,83°	2,04	3,25	4,42	5,38	+ 6,62°
$[\alpha]$	+10,18°	11,35	18,50	24,59	29,94	+36,84°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}42$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}62$.

---

[1]) Die Werte für die Drehung des *l*-Menthons in diesen Säuren bei gewöhnlicher Temperatur sind schon früher angegeben worden.

l-Menthon in n-Buttersäure 3 Stunden gekocht:

$c = 25{,}6200$, $l = 0{,}2$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 0,76°	0,86	1,11	1,68	2,09	+ 2,37°
$[\alpha]$	+14,83°	16,78	21,66	32,79	40,79	+46,25°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}21$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}12$.

Aus dieser Lösung abgeschiedenes Menthon: $l = 0{,}2$ dcm

α	+ 1,68°	1,89	2,79	3,92	4,74	+ 5,92°
$[\alpha]$	+ 9,35°	10,51	15,52	21,81	26,37	+32,94°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}33$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}52$.

l-Menthon in iso-Buttersäure 3 Stunden gekocht:

$c = 25{,}4640$, $l = 0{,}2$ dcm

α	+ 0,68°	0,81	1,11	1,62	2,03	+ 2,45°
$[\alpha]$	+13,35°	15,90	21,79	31,81	39,86	+48,11°

Dispersionskoeffizient: $\frac{]\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}38$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}60$.

Aus dieser Lösung abgeschiedenes Menthon: $l = 0{,}2$ dcm

α	+ 1,32°	1,43	2,13	2,90	3,52	+ 4,30°
$[\alpha]$	+ 7,38°	7,96	11,85	16,14	19,86	+23,93°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}19$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}25$.

Während die Essigsäure bereits von Beckmann[1]) als Invertierungsmittel benutzt wurde, wurden die übrigen organischen Säuren hier zum ersten Male angewandt. Auch erhitzte Beckmann mit Essigsäure nicht auf die oben erwähnte Weise; er nahm meistens Gemische von Essigsäure mit Essigsäureanhydrid oder Wasser usw. und erhitzte auf verschiedene Temperaturen, so daß seine Werte nicht mit den hier angeführten ohne weiteres zu vergleichen sind; ferner stellte er starke Bräunung beim Erhitzen fest, während hier alle angewandten Säurelösungen klar blieben und sich nur ganz schwach gelblich färbten. Sämtliche oben aufgeführten Lösungen wurden noch mehrere Tage stehen gelassen, ohne daß sich ihre Drehung mit der Zeit änderte; auch wurde nie zu

[1]) Ann. Chem. **250**, 346 (1890).

wenig von der Lösung erhitzt, um Überhitzung zu vermeiden; meistens wurden 50 ccm im 200 ccm-Kolben gekocht. — Um zu sehen, ob das abgeschiedene Menthon vielleicht verschieden siedende Anteile enthielt, wurde das aus essigsaurer Lösung abgeschiedene Keton destilliert. Es ging vollständig bei 207 bis 208° klar über und zeigte bei einer Rohrlänge von 0,2 dcm und einer Temperatur von 20° folgende Drehung, die sich kaum merklich von dem nicht destillierten unterschied:

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 1,80°	2,03	3,01	4,22	5,39	+ 6,70°
$[\alpha]$	+10,01°	11,30	16,75	23,48	29,99	+37,28°

Ferner wurde eine Lösung des Menthons in Eisessig weitere 3 Stunden, also 6 Stunden, erhitzt. Die Werte blieben jedoch kontant.

Aus den hohen Dispersionskoeffizienten ersieht man, daß sich in allen Lösungen und auch bei den abgeschiedenen Menthonen zum größten Teil rechtsdrehende Isomere gebildet haben. Die Drehungsgrößen in den einzelnen Lösungen unterscheiden sich kaum merklich voneinander. Die Höhe der Drehung der abgeschiedenen Menthone dagegen nimmt mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome der die Inversion bewirkenden Säuren ab. Es zeigen also hier analog dem Campher[1]) diejenigen mit kleinstem Molekulargewicht den größten Einfluß. Um festzustellen, ob die eingetretene Inversion auf den Einfluß des Lösungsmittels zurückzuführen oder bloß infolge des Erhitzens des Menthons eingetreten ist, wurde *l*-Menthon selbst 3 Stunden lang im Ölbad auf 130—140° erhitzt und zeigte folgende Drehungen bei einer Rohrlänge von 0,2 dcm:

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	— 3,68°	4,50	5,75	6,78	8,10	— 9,01°
$[\alpha]$	−20,55°	25,13	32,12	37,86	44,67	−50,31°

Wie man sieht, hat sich die Drehung des *l*-Menthons dabei nur wenig verändert. Da aber Menthon in Eisessiglösung noch niedriger siedet, ist die Inversion lediglich dem Einfluß des Lösungsmittels (d. h. der Säure in diesem Falle) zuzuschreiben.

---

[1]) H. Vogel, a. a. O. S. 60.

Zum Vergleich wurde nun auch noch eine Lösung des Menthons in Essigsäureanhydrid erhitzt, die bei gewöhnlicher Temperatur[1]) auch nach halbjährigem Stehen sich nicht verändert hatte.

l-Menthon in Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht:

$c = 26{,}0592$, $l = 1$ dcm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 2,25°	2,72	3,20	3,71	3,78	− 3,89°
$[\alpha]$	− 8,63°	10,44	12,28	14,24	14,51	−14,93°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 1{,}65$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 1{,}73$.

Aus dieser Lösung abgeschiedenes Menthon: $l = 0{,}2$ dcm

α	− 1,88°	2,10	2,57	3,08	3,37	− 3,77°
$[\alpha]$	−10,50°	11,73	14,35	17,20	18,82	−21,05°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 1{,}64$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}01$.

Wie diese Zahlen zeigen, scheinen hier nur geringe Mengen der rechtsdrehenden Isomeren entstanden zu sein. Die Winkel befinden sich sämtlich noch auf negativem Gebiet und wachsen von Rot bis zum Violett nach der negativen Seite wie beim *l*-Menthon.

Während nun die bisher aufgeführten Fettsäuren bei gewöhnlicher Temperatur, wie schon hervorgehoben, keine Invertierung des Menthons hervorrufen, nimmt, wie in vielen anderen Fällen, auch hier die Ameisensäure eine Ausnahmestellung ein. Sie wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur invertierend ein und zwar ruft sie in der Lösung allmähliche Drehungsänderung mit der Zeit, die man jetzt meistens als Mutarotation[2]) bezeichnet, hervor. Diese Wirkung der Ameisensäure auf Menthon wurde zum ersten Male beobachtet; die gefundenen Werte bei einer Rohrlänge von 1 dcm und einer Temperatur von 20° sind nachstehend für rotes Licht angegeben, da dieses auch bei Winkeln von 40° wegen seiner nahezu monochromatischen Beschaffenheit keine ver-

[1]) Die Werte für die Drehung bei gewöhnlicher Temperatur sind schon an einer früheren Stelle aufgeführt worden.

[2]) Lowry, Journ. Chem. Soc. 75, 211 (1899); 83, 1314 (1903).

schiedene Färbung des Gesichtsfeldes erkennen läßt. Zur Verwendung kam die reinste, wasserfreie Ameisensäure von C. A. F. Kahlbaum.

Mutarotation des *l*-Menthons in Ameisensäure:

$c = 12{,}699$, $l = 1$ dcm

Zeit nach Lösung	α_r.	$[\alpha]_r$.	Zeit nach Lösung	α_r.	$[\alpha]_r$.
2 Min.	−2,21°	−17,42°	165 Min.	−1,52°	−11,97°
5 „	−2,20	−17,34	180 „	−1,38	−10,87
10 „	−2,19	−17,25	240 „	−1,21	− 9,53
15 „	−2,19	−17,25	1 Tag	+1,34	+10,55
20 „	−2,19	−17,25		+1,54	+12,13
35 „	−2,11	−16,61	2 Tage	+2,39	+18,82
50 „	−2,03	−15,99	3 „	+2,72	+21,42
80 „	−1,85	−14,57	4 „	+2,76	+21,73
120 „	−1,64	−12,91	5 „	+2,76	+21,73
			7 „	+2,76	+21,73

Nach dem Konstantwerden der Drehung wurde die Rotationsdispersion bestimmt. Da sich jedoch die Lösung gebräunt hatte, konnte nur noch die Drehung im Gelb ermittelt werden. Diese betrug für $l = 1$ dcm

$$\alpha = +3{,}20°; \quad [\alpha]_D = +25{,}20°.$$

Für die anderen Werte, deren genauer Betrag ja aus den eben erwähnten Gründen nicht angegeben werden konnte, wurde jedoch festgestellt, daß dieselben nach dem violetten Teil weiter ins positive Gebiet steigen. Schließlich wurde noch das Menthon aus der ameisensauren Lösung wieder abgeschieden. Da jedoch bei dem später noch zu besprechenden, mit Ameisensäure erhitzten Menthon das Keton durch Wasser wie in den früheren Fällen wieder abgeschieden wurde, wurde es in diesem Falle einmal durch Abdestillieren der Säure in Freiheit gesetzt. Es geschah dies auch, um den Einfluß der verdünnten Säure zu vermeiden, die nach Beckmanns Angaben (bei der Schwefelsäure) wieder rückwärts invertieren könnte. Bei der Ameisensäure ließ sich das Abdestillieren auch bequem bewerkstelligen, da sie schon bei 101° siedet. Das auf diese Weise erhaltene Menthon zeigte folgende Rotationsdispersion:

$l = 0{,}2$ dcm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 2,16°	2,74	4,04	5,54	6,97	+ 8,20°
$[\alpha]$	+12,02°	15,25	22,48	30,83	38,78	+45,63°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}57$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}80$.

Dieses Menthon wurde nun wieder in Ameisensäure gelöst, die Drehung änderte sich aber nicht mehr mit der Zeit.

Eine andere Konzentration des *l*-Menthons in Ameisensäure ergab folgende Drehungen bei der Mutarotation im roten Licht:

$c = 4{,}660$, $l = 1$ dcm, $t = 20°$

Zeit nach Lösung	$\alpha_{r.}$	$[\alpha]_{r.}$	Zeit nach Lösung	$\alpha_{r.}$	$[\alpha]_{r.}$
2 Min.	−0,73°	−15,67°	120 Min.	−0,57°	−12,23°
5 „	−0,73	−15,67	180 „	−0,54	−11,59
10 „	−0,72	−15,45	240 „	−0,46	− 9,87
15 „	−0,72	−15,45	1 Tag	+0,74	+15,88
20 „	−0,72	−15,45	2 Tage	+0,97	+20,82
35 „	−0,70	−15,02	3 „	+1,11	+23,82
50 „	−0,67	−14,38	4 „	+1,11	+23,82
80 „	−0,64	−13,73	5 „	+1,11	+23,82
			7 „	+1,11	+23,82

Die Rotationsdispersion dieser Lösung war nach beendigter Mutarotation:

$l = 1$ dcm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 1,11°	1,30	—	+ 2,70°	—	—
$[\alpha]$	+23,82°	27,90	—	+57,94°	—	—

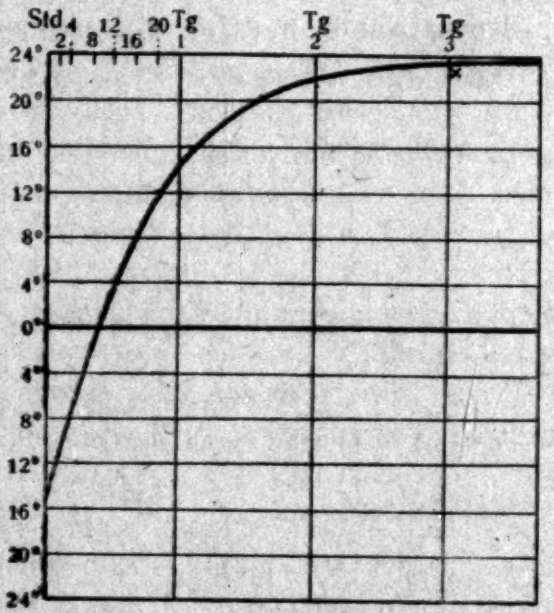
Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}43$.

Die dunkleren Farben konnten wegen der braunen Färbung der Lösung nicht genau untersucht werden; die Winkel steigen nach dem violetten Ende des Spektrums weiter ins positive Gebiet. — Schließlich wurde noch eine Lösung von der Konzentration 26,211 bis zum Ende der Mutarotation stehen gelassen, und die Rotationsdispersion bei einer Rohrlänge von 0,2 dcm bestimmt, und zwar wegen der dunklen Farbe wieder nur in einigen Lichtarten:

	r.	g.	hbl.
α	+ 1,01°	1,25	+ 2,00°
$[\alpha]$	+19,27°	23,84	+38,15°

Die Wirkung der Ameisensäure im Gegensatz zu den anderen organischen Säuren scheint hauptsächlich auf ihrer dissoziierenden Kraft zu beruhen, die von Zanninovich-Tessarin[1]) ausführlich untersucht worden ist. Es geht dies auch aus ihrer hohen[2]) Dielektrizitätskonstante hervor, die 62 (nach Angaben Waldens[3]) 57 und den neuesten Untersuchungen Dobrosserdows[4]) 47,87) beträgt, da nach den Forschungen von Nernst[5]) ein deutlicher Zusammenhang zwischen Dissoziation und Dielektrizitätskonstante besteht.

Mutarotation in ameisensaurer Lösung ist in letzter Zeit wiederholt nachgewiesen worden, so beispielsweise beim äpfelsauren Dimethyl und weinsauren Diäthyl[6]), sowie vielen Zuckern.[7]) Eine starke Einwirkung der Ameisensäure auf die Drehungsgröße hat auch Vogel[8]) beim Campher beobachtet. Ein anschauliches Bild von der Mutarotation des *l*-Menthons in Ameisensäure gibt das nebenstehende Kurvenblatt; auf der Abszissenachse sind die Stunden bzw. Tage, auf der Ordinate die Winkel eingetragen.



Mutarotation des *l*-Menthons in Ameisensäure bei rotem Licht für $c = 4{,}60$. × bedeutet Eintritt der konstanten Drehung.

Auch in verdünnter Lösung wirkt Ameisen-

---

[1]) Z. f. physik. Chem. 19, 251 (1896).
[2]) Nernst, Theoret. Chemie, S. 379.
[3]) Ber. 38, 401 (1908).
[4]) Sapiski der Kasan. Univ. 1909. Chem. Centr. 1911, I, S. 955.
[5]) Gött. Nachr. 12 (1893); Z. f. physik. Chem. 16, 531 (1894) u. a. a. O.
[6]) B. Landau, a. a. O. S. 160.
[7]) H. Grossmann u. L. Bloch, Ztschr. des Vereins für Zuckerindustrie, Bd. 62, S. 19 (1912).
[8]) A. a. O. S. 14.

säure allmählich invertierend: 12,8690 g *l*-Menthon wurden in 100 ccm 75 prozent. Ameisensäure gelöst. Die Anfangsdrehung betrug $\alpha_{r.} = -0{,}60°$; $[\alpha]_{r.} = -4{,}66°$ und stieg nach einem Tag auf $\alpha_{r.} = +1{,}35$; $[\alpha]_{r.} = +10{,}49°$, also fast denselben Wert, den die Lösung auch in konzentrierter Ameisensäure nach einem Tage erreichte.

Um zu sehen, ob die Ameisensäure auch bei den anderen Ketonen der Terpengruppe die Erscheinung der Mutarotation hervorruft, wurden *d*-Carvon und *d*-Fenchon in dieser Säure gelöst; jedoch änderte sich bei diesen Körpern die Drehung nicht mit der Zeit.

Rotationsdispersion des reinen *d*-Carvons bei 20°.

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 9,01°	10,37	14,06	15,86	18,90	+ 21,10°
$[\alpha]$	+46,94°	54,03	73,25	82,63	98,47	+109,93°

im Natriumlicht: $l = 1$ dcm, $t = 20°$

α +59,22°

$[\alpha]_D$ +61,70°

d-Carvon in Ameisensäure gelöst.

$c = 5{,}744$, $l = 1$ dcm

α	+ 2,54°	2,91	3,98	4,47	5,52?	+ 6,33°?
$[\alpha]$	+44,24°	50,66	69,29	77.82	96,10	+110,20°

$c = 2{,}407$, $l = 1$ dcm

α	+ 1,06°	1,23	1,64	1,88	2,32	+ 2,68°
$[\alpha]$	+44,04°	51,10	68,13	78,11	96,39	+111,34°

Rotationsdispersion des *d*-Fenchons.

α	+ 8,83°	10,68	14,32	16,56	20,57	+ 23,40°
$[\alpha]$	+46,67°	56,45	75,69	87,53	108,72	+123,68°

im Natriumlicht: $l = 1$ dcm, $t = 20°$

α = +12,47°

$[\alpha]_D$ = +65,91°

Die Dispersionskoeffizienten sind: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 1{,}88$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}65$.

d-Fenchon in Ameisensäure:

$c = 5{,}6750$; $l = 1$ dcm

α	+ 3,54°	4,14	5,77	6,27	8,12	+ 9,13°
$[\alpha]$	+62,38°	72,96	101,67	110,48	143,05	+160,88°

$c = 2{,}8375$; $l = 1$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 1,78°	2,05	2,85	3,15	4,05	+ 4,55°
$[\alpha]$	+62,74°	72,25	100,44	111,02	142,74	+160,36°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}}$ 1,77; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}}$ 2,58.

Auch nach 5 Tagen war keine Drehungsänderung festzustellen, jedoch ist auch hier ein starker Einfluß der Ameisensäure insofern bemerkbar, als die spezifische Drehung des Fenchons durch diese bedeutend erhöht wird. Reines Fenchon dreht im roten Licht z. B. 46,67° gegen 62,38° in ameisensaurer Lösung. Eine solche Erhöhung ist bisher bei keinem der anderen untersuchten Ketone durch ein Lösungsmittel festgestellt worden. Der Dispersionskoeffizient zeigt indessen keinen nennenswerten Unterschied von dem des reinen Fenchons. Schließlich wurde noch ein rechtsdrehendes Menthon von $[\alpha]_D = +24{,}15°$ in Ameisensäure gelöst; aber auch hier blieb die Drehung konstant, indem auch nach 8 Tagen keine Änderung zu beobachten war.

Es wurde nun ferner *l*-Menthon in ameisensaurer Lösung entsprechend den Versuchen mit den anderen erwähnten Fettsäuren 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht:

$c = 25{,}5108$, $l = 0{,}2$ dcm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 1,23°	1,38	—	+ 2,80°	nicht	ablesbar
$[\alpha]$	+24,11°	27,05	—	+54,88°	„	„

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}28$.

Aus dieser Lösung abgeschiedenes Menthon:

α	+ 2,10°	2,74	4,02	5,33	6,49	+ 7,73°
$[\alpha]$	+11,68°	15,25	22,37	29,52	36,11	+43,01°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}53$, $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}68$.

Diese Drehungswinkel ändern sich, wie zu erwarten war, nicht mehr mit der Zeit. — Die Werte in der Lösung sind nach dem Erhitzen nicht wesentlich höher als die nach Beendigung der Mutarotation bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen. — Das hier durch Wasser abgeschiedene rechtsdrehende Produkt weist ebenfalls keine bemerkenswerten

Differenzen mit dem früher durch Abdestillieren der Ameisensäure erhaltenen auf. Mit den anderen Fettsäuren verglichen, hat das aus Ameisensäure in Freiheit gesetzte Menthon die höchste Drehung, die dann langsam, wie schon erwähnt, mit steigendem Molekulargewicht der Säure abnimmt.

l-Menthon wurde alsdann in konzentrierter Schwefelsäure (D = 1,84, 66° Baumé), deren invertierende Wirkung ja schon Beckmann[1]) beobachtet hatte, gelöst.

Der Vorgang wurde nun zum erstenmal in der Lösung selbst verfolgt und dabei allmähliche Drehungsänderung (Mutarotation) festgestellt. Um das Auslaufen aus der Beobachtungsröhre zu verhindern, waren die Schrauben der Röhre sorgfältig eingefettet worden. Beim Lösen trat infolge der niedrigen Konzentration nur geringe Erwärmung auf; diese wurde durch Abkühlen noch herabgemindert.

l-Menthon in konzentrierter Schwefelsäure:

Mutarotation im roten Licht:

$c = 4{,}804$, $l = 1$ dcm, $t = 20°$

Zeit nach Lösung	α_r	$[\alpha]_r$	Zeit nach Lösung	α_r	$[\alpha]_r$
2 Min.	+0,90°	+18,73°	80 Min.	+1,39°	+28,93°
5 „	+0,93	+19,36	120 „	+1,40	+29,14
10 „	+0,96	+19,98	180 „	+1,55	+32,27
15 „	+1,06	+22,07	240 „	+1,55	+32,27
20 „	+1,09	+22,69	1 Tag	+1,55	+32,27
35 „	+1,17	+24,35	2 Tage	+1,55	+32,27
50 „	+1,24	+25,81	3 „	+1,55	+32,27

Da die Lösung sich sehr dunkel färbte, konnte die Rotationsdispersion nicht festgestellt werden; es wurde nur noch der Endwert im gelben Licht abgelesen:

$$\alpha = +1{,}84°; \quad [\alpha]_D = +38{,}30°.$$

Noch mehr war dies bei einer konzentrierteren Lösung der Fall, die sofort so braun wurde, daß selbst das Verfolgen der Mutarotation im roten Licht unmöglich wurde. Nach 15 Minuten, nachdem die Schlieren, die sich zuerst gebildet

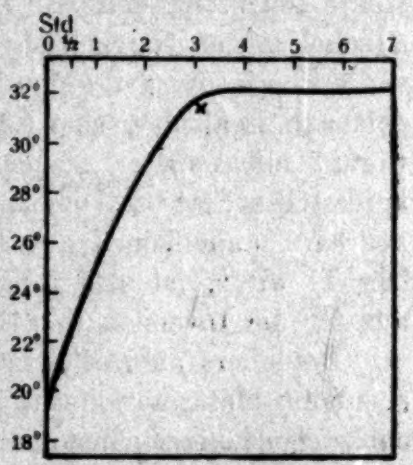
[1]) a. a. O. S. 334.

hatten, etwas verschwunden waren, konnten folgende Zahlen ermittelt werden:

$$\alpha_{r.} = +4{,}29^{0};\ [\alpha]_{r.} = +32{,}99^{0};\ \alpha_{g.} = +4{,}50^{0};\ [\alpha]_{g.} = +34{,}60^{0}.$$

Eine Abscheidung des Menthons aus diesen Lösungen erübrigt sich, da dies schon vorher nach dem Beckmannschen Verfahren geschehen war und weiter oben beschrieben wurde.

Mit Schwefelsäuremonohydrat (100prozent. Präparat von Kahlbaum) gab *l*-Menthon eine derartige Bräunung und Erwärmung, daß eine optische Beobachtung ausgeschlossen war. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (d = 1,84) wurde die Lösung ganz dunkel und es entwickelte sich Schwefeldioxyd in reichlichen Mengen. Die Mutarotation des *l*-Menthons in Schwefelsäure ist auf nebenstehendem Kurvenblatt aufgezeichnet.



Mutarotation des *l*-Menthons in Schwefelsäure im roten Licht bei $c = 4{,}804$. × bedeutet Eintritt der konstanten Drehung.

Die Winkel sind im Gegensatz zur Ameisensäure gleich nach der Lösung positiv und die Mutarotation ist schon nach 3 Stunden beendet. Beim äpfelsauren Dimethyl[1]) und Diäthyltartrat, bei denen zum erstenmal anorganische Flüssigkeiten als Lösungsmittel zur optischen Bestimmung verwandt wurden, war wohl eine starke Beeinflussung der spezifischen Drehung durch die Schwefelsäure, jedoch keine Mutarotation festgestellt worden. — *d*-Carvon und *d*-Fenchon konnten nicht in Schwefelsäure untersucht werden, da sie sich sofort dunkel färbten. Dagegen wurde ein rechtsdrehendes Menthon, das auf die weiter oben angegebene Weise gewonnen war, von $[\alpha]_D = +24{,}15^{0}$ in dieser Säure aufgelöst. Wenn auch diese Lösung bald orangefarben wurde, so konnte doch beobachtet werden, daß keine Mutarotation auftrat; die Winkel konnten wenigstens einigermaßen in einigen Farben abgelesen werden:

[1]) H. Grossmann und B. Landau, a. a. O. S. 204ff.

$c = 5{,}1480$, $l = 1$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 1,78°	1,95	2,14?	+ 2,77°	—	—
$[\alpha]$	+34,61°	37,92	41,61	+53,86°	—	—

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 1{,}56.$

Die Feststellung, daß die Drehung des *d*-Isomenthons sich in Schwefelsäure wie auch in Ameisensäure nicht mehr ändert, ist insofern von Wichtigkeit, als sie im Gegensatz steht zu den von Tubandt gemachten Beobachtungen in alkoholischer Lösung, sowie den hier noch später angegebenen Versuchen mit alkoholischer Kalilauge. Tubandt[1]) stellte sogar fest, daß die Inversion des „Rechtsmenthons" in Alkohol mittels Natriumäthylats mit derselben Geschwindigkeit verläuft, wie die des *l*-Menthons. Das Rechtsmenthon scheint demnach in alkoholischer Lösung in anderer Form vorzuliegen, worauf noch später eingegangen wird. Der von Tubandt aufgestellte Satz[2]): „Die Inversion des Menthons ist eine umkehrbare, unimolekulare Reaktion, die durch Säuren und Basen bewirkt wird", ist also jedenfalls dahin abzuändern, daß dies nur für die Inversion in alkoholischer Lösung gilt.

Besonders auffallend ist es, daß *l*-Menthon in Bromoform ebenfalls Mutarotation ergibt, deren Werte im roten Licht nachstehend verzeichnet sind:

$c = 6{,}0010$, $l = 1$ dcm

Zeit nach Lösung	$\alpha_{r.}$	$[\alpha]_{r.}$	Zeit nach Lösung	$\alpha_{r.}$	$[\alpha]_{r.}$
2 Min.	−1,55°	−25,83°	144 Min.	−0,47°	−7,83°
5 „	−1,52	−25,33	160 „	−0,35	−5,83
10 „	−1,50	−25,00	180 „	−0,20	−3,33
15 „	−1,48	−24,66	1 Tag	+0,23	+3,83
20 „	−1,46	−24,33	— —	+0,41	+6,83
35 „	−1,41	−23,15	2 Tage	+0,41	−6,83
50 „	−1,20	−20,00	3 „	+0,41	+6,83
80 „	−1,01	−16,83	5 „	+0,41	+6,83
120 „	−0,75	−12,50	7 „	+0,41	+6,83

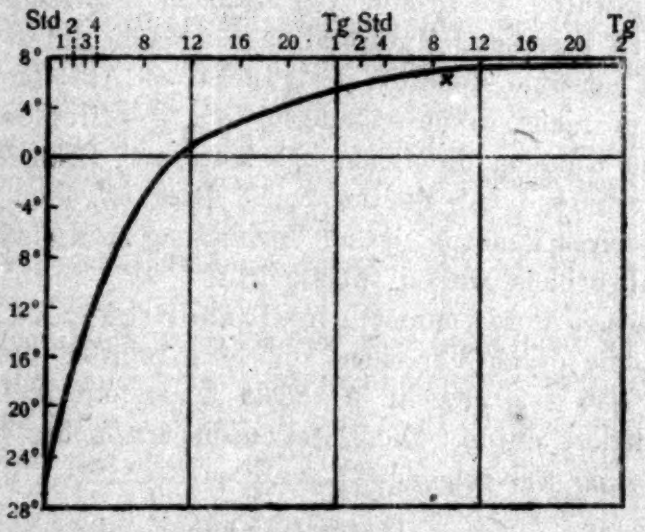
[1]) Ann. Chem. 339, 67 (1905).
[2]) Tubandt, Inaug.-Diss. 1904, S. 62.

Die Rotationsdispersion beträgt am Ende der Mutarotation:

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+0,41°	0,51	0,71	1,01	1,20?	+ 1,42?
$[\alpha]$	+6,83°	8,50	11,04	16,83	20,00	+23,66

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}46$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}46$.

Die Mutarotation verläuft schneller als in Ameisensäure. Die Differenz zwischen den durchlaufenen Winkeln ist etwas kleiner; bei Ameisensäure beträgt in dieser Konzentration der Anfangswinkel — 15,67°, der Endwinkel + 23,82°, bei Bromoform — 25,83° und + 6,83°.



Mutarotation des *l*-Menthons in Bromoform im roten Licht $c = 6{,}001$.
× bedeutet Eintritt der konstanten Drehung.

Der Verlauf der Mutarotation ist auf obigem Kurvenblatt aufgezeichnet.[1])

[1]) Ähnliche Mutarotationserscheinungen, wie sie beim Menthon beobachtet wurden, stellte J. Mauthner in Chloroform- und Benzollösung fest beim l,β-Cholestendibromid, das sich in das stabilere r,α-Cholestendibromid umlagert und nach dieser Inversion entgegengesetzte Drehung zeigt; jedoch handelt es sich auch hier um Stereomere ohne Spiegelbildisomerie, wie überhaupt die Cholesterinkörper in mancher Beziehung zur Gruppe der Terpene stehen. — Ein anderes Präparat, das Peeudocholestendibromid, weist in Chloroformlösung sofort Rechtsdrehung auf, zeigt ebenfalls Mutarotation, indem die Drehung zunächst fällt, dann jedoch bis auf + 80° steigt, während α-Cholestendibromid nur + 48,9 für $[\alpha]_D$ dreht. — Wien. Mon. 27, 430 (1906); 28, 1115 (1907).

Der Anfangswinkel ist wie beim Chloroform größer als die Drehung des reinen *l*-Menthons, was sonst nirgends der Fall ist. Eine Mutarotation mit Bromoform als Lösungsmittel ist hier zum erstenmal beobachtet worden, bei Chloroform dagegen zeigte sich keine Drehungsänderung mit der Zeit. Es könnte also die invertierende Einwirkung des Bromoforms auf Menthon bequem zu einem Nachweis neben Chloroform benutzt werden. Da es jedoch möglich gewesen wäre, daß die Inversion des Menthons in Bromoform durch entstehende Säure (HBr) bewirkt wurde, wurde zunächst das Bromoform selbst auf seine Reaktion geprüft und völlig neutral gefunden; und schließlich wurde die Lösung von Menthon in diesem Lösungsmittel nach beendeter Mutarotation nochmals untersucht und wiederum neutrale Reaktion festgestellt. — Auf Carvon wirkt Bromoform nicht drehungsändernd ein. — Brombenzol läßt bei beiden Ketonen die Drehung[1]) konstant. Bromal dagegen wirkt invertierend auf Menthon ein. Dies ist aber wohl der deutlich sauren Reaktion dieser Verbindung zuzuschreiben und wurde daher nicht weiter untersucht.

l-Menthon wurde nunmehr in alkoholischer Kalilauge[2]) aufgelöst, die durch Verreiben von 30 g reinster, fester Kalilauge mit 45 g 90prozent. Alkohols hergestellt und vor Gebrauch filtriert wurde. Die Rotationsdispersion des Ketons in dieser Lösung war folgende:

$c = 13{,}250$, $l = 1$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+0,88°	1,15	1,70	2,17	3,05	+ 3,62°
$[\alpha]$	+6,64°	8,68	12,83	16,38	23,02	+27,32°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}47$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 4{,}11$.

Aus dieser Lösung durch Wasser abgeschiedenes Menthon:

$l = 0{,}2$ dcm

α	+0,71°	0,93	1,57	2,00	2,83	+ 3,60°
$[\alpha]$	+3,95°	5,18	8,74	10,08	15,75	+20,03°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}55$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 5{,}07$.

---

[1]) Die genauen Werte sind schon weiter oben angegeben worden.
[2]) Beckmann, a. a. O. S. 347.

l-Menthon in alkoholischer Kalilauge (s. o.):

$c = 5{,}091$, $l = 1$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+0,37°	0,49	0,78	0,94	1,27	+ 1,61°
$[\alpha]$	+7,27°	9,63	15,32	18,46	24,95	+31,63°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}54$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 4{,}35$.

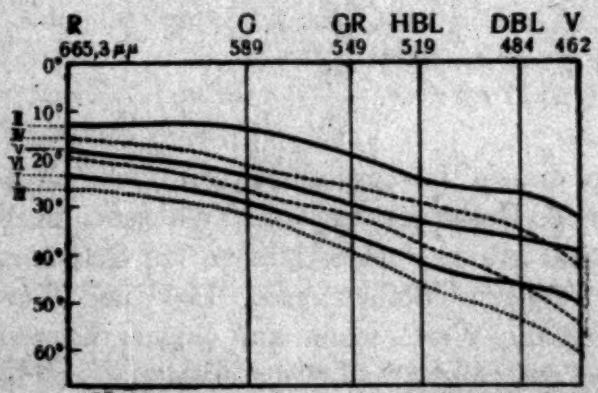
Die Lösungen von *l*-Menthon in alkoholischer Kalilauge zeigten sofort positive Drehung, änderten sich jedoch nicht mehr mit der Zeit. Über den sehr hohen Dispersionskoeffizienten, der den von Walden[1]) angegebenen Höchstwert von hbl./r. 2,1 (bei den Halogenverbindungen) weit überschreitet, wird noch später gesprochen werden. *d*-Isomenthon von $[\alpha]_D = +24{,}15°$ wurde ebenfalls in dieser alkoholischen Kalilauge gelöst:

$c = 5{,}635$, $l = 1$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	
α	+0,56°	0,70	1,10	+ 1,27°	undurchsichtig
$[\alpha]$	+9,94°	12,42	19,52	+22,54°	„

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}27$.

Auch diese Lösung änderte sich nicht mehr mit der Zeit; jedoch war im Gegensatz zur Schwefelsäure deutlich eine Er-



Rotationsdispersion des *l*-Menthons in alkoholischer Kalilauge (I), des daraus abgeschiedenen Menthons (II), des *l*-Menthons in alkoholischer Salzsäure (III), des *d*-Iso-Menthons in alkoholischer Kalilauge (IV).

niedrigung der spezifischen Drehung zu bemerken, was wohl auf die schon erwähnte Wirkung des Alkohols zurückzuführen

[1]) Ber. 38, 369 (1905).

ist. Die Werte nähern sich, wie aus vorstehendem Kurvenblatt zu ersehen ist, denen des *l*-Menthons in alkoholischer Kalilauge.

d-Carvon und *d*-Fenchon färbten sich mit diesem Lösungsmittel sofort so dunkel, daß sie polaristrobometrisch nicht beobachtet werden konnten.

Dreistündiges Erhitzen in derselben Kalilauge erhöhte die Rechtsdrehung nicht; auch nach 6 Stunden blieben die Werte konstant. *l*-Menthon wurde ferner in alkoholischer Salzsäure gelöst, da es selbst in konzentrierter wäßriger Chlorwasserstoffsäure (D = 1,19) unlöslich war. 5,8961 g *l*-Menthon wurden daher im 50 ccm-Meßkolben abgewogen und zunächst in etwas Alkohol gelöst; alsdann wurden 10 ccm HCl von obigem spezifischem Gewicht hinzugegeben und mit Alkohol zur Marke aufgefüllt.

$c = 11{,}7922$, $l = 1$ dcm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+1,04°	1,34	2,01	2,53	3,60	+ 4,02°
$[\alpha]$	+8,82°	11,36	17,05	21,46	30,53	+34,09°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}43$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}87$.

Aus dieser Lösung durch Wasser abgeschiedenes Menthon:

α	+0,80°	1,20	1,97	2,34	3,68	+ 4,46°
$[\alpha]$	+3,56°	5,34	8,77	10,42	16,38	+19,58°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}93$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 5{,}57$.

Auch in diesem Lösungsmittel trat keine Mutarotation, sondern sofortige Rechtsdrehung ein. Während die Kalilaugelösung sich bald orange färbte, blieben die Salzsäurelösungen auch nach 5tägigem Stehen ganz klar und durchsichtig. Graphisch sind die Werte schon auf obigem Kurvenblatt angegeben. Das aus salzsaurer Lösung erhaltene, rechtsdrehende Produkt zeigte annähernd dieselben Werte wie das aus der Lauge gewonnene; die Kurven fallen daher fast zusammen, und es ist deshalb bloß die eine von beiden gezeichnet worden. — Auch die Dispersionskoeffizienten[1]) sind so abnorm hoch wie bei den Kalilaugelösungen.

---

[1]) Walden, a. a. O., S. 369.

Um weiter die Einwirkung von basischen Lösungsmitteln zu prüfen, wurde Menthon mit Pyridin (Siedep. 115°), mit dem es in der Kälte keine Drehungsänderung gab, 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Wie die folgenden Werte zeigen, erlitt es dadurch fast gar keine Änderung im Gegensatz zu dem Verhalten gegen Säuren, sondern wies immer noch Linksdrehung auf.

$c = 25{,}7864$, $l = 0{,}2$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 0,77°	0,99	1,30	1,63	1,74	− 2,03°
$[\alpha]$	−14,93°	19,37	25,21	31,61	33,74	−39,36°

Auch höher siedende organische Basen wirkten nicht invertierend ein. So wurde eine Lösung von 25,8774 g Menthon in Anilin (Siedep. 184°) 3 Stunden in derselben Weise gekocht. Da diese sich beim Erkalten (durch Oxydation) dunkelbraun färbte, konnten die Winkel nicht genau abgelesen, jedoch so viel festgestellt werden, daß sie von denen des nichterhitzten Menthons in Anilin nicht wesentlich verschieden waren, wonach also das Menthon nicht invertiert worden war.

Nach diesen Feststellungen der geringen Einwirkung an Basen erscheint es sehr zweifelhaft, ob die durch Erhitzen des reinen Menthons entstehende Inversion auf die Einwirkung des Glases, wie Beckmann[1]) meint, zurückzuführen ist.

Schließlich wurde, um die Wirkung auch anderer Lösungsmittel in der Hitze zu ermitteln, *l*-Menthon mit Toluol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht:

$c = 25{,}7872$, $l = 1$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 0,83°	1,12	1,52	1,76	1,95	− 2,22°
$[\alpha]$	−16,09°	21,72	29,47	34,13	37,81	−43,05°

Wie die Zahlen zeigen, sind auch hier die Winkel von denen bei gewöhnlicher Temperatur ermittelten, die schon früher angegeben sind, kaum verschieden.

Das Verhalten des reinen *l*-Menthons beim Erhitzen.

Schon Beckmann[1]) hatte festgestellt, daß das Menthon beim Erhitzen für sich invertiert würde, und dieser Vorgang

[1]) A. a. O., S. 349 u. 350.

abhängig sei von Zeit und Temperatur sowie auch von der „Natur des Glases". Um nun diesen Prozeß an Hand der Rotationsdispersion zu verfolgen, mußten einheitliche Versuchsbedingungen gewählt werden. Zunächst durfte nur stets bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt werden. Dafür erwies sich naturgemäß der Siedepunkt als am geeignetsten, da man diesen am bequemsten einstellen konnte. Um ferner auch von dem Einfluß des Glases, der ja nach den obigen Ausführungen allerdings als zweifelhaft gelten kann, auf jeden Fall unabhängig zu sein, wurde stets in demselben Rundkolben von Jenaer Glas erhitzt. So hatte man nur eine leicht variable Größe, nämlich die Zeit, bei der man auch viel schneller zu einer Konstanz des Invertierungsprozesses kommen mußte, als wenn man beispielsweise die Temperatur geändert hätte, da es dann viel zu viele Möglichkeiten gegeben hätte.

Die Versuchsbedingungen waren also dieselben wie bei dem schon erwähnten Erhitzen in Lösungsmitteln, indem das Menthon am Rückflußkühler gekocht wurde. Um jede Überhitzung zu vermeiden, wurde ganz vorsichtig erhitzt, so daß die Flüssigkeit immer im schwachen Sieden blieb, und nie zu wenig Menthon verwandt, sondern stets ca. 50 ccm.

l-Menthon 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht:

$l = 0{,}2$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	− 2,25°	2,54	3,35	3,65	4,16	− 4,32°
$[\alpha]$	−12,56°	14,18	18,71	20,38	23,23	−24,12°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 1{,}62$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 1{,}92$.

3 Stunden gekocht:

$l = 0{,}2$ dcm

α	−1,17°	−1,36	−1,53	−1,67	−1,64	−1,90°
$[\alpha]$	−6,53°	−7,59	−8,54	−9,32	−9,16	−8,32°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 1{,}42$.

Menthon 4 Stunden gekocht:

$l = 0{,}2$ dcm

α	−0,41°	−0,36	−0,32	−0,11	+0,28	+0,55°
$[\alpha]$	−2,29°	−2,01	−1,79	−0,61	+1,56	+3,07°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}68$.

4½ Stunden gekocht:

$l = 1$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	∓0,00°	+0,69	+2,49	+3,96	+6,68	+8,52°
$[\alpha]$	∓0,00°	+0,77	+2,77	+4,40	+7,43	+9,48°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = \infty$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = \infty$.

5 Stunden gekocht:

$l = 0{,}2$ dcm

α	+0,64°	0,83	1,36	1,82	2,60	+ 3,15°
$[\alpha]$	+3,56°	4,62	7,57	10,13	14,47	+17,53°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}85$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 4{,}92$.

6 Stunden gekocht:

$l = 0{,}2$ dcm

α	+1,05°	1,40	2,14	2,67	3,15	+ 4,55°
$[\alpha]$	+5,84°	7,97	11,91	14,86	21,98	+25,32°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}25$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 4{,}34$.

9 Stunden gekocht:

$l = 0{,}25$ dcm

α	+1,95°	2,52	3,95	4,96	6,41	+ 7,55°
$[\alpha]$	+8,68°	11,22	17,58	22,08	28,54	+32,62°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}54$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}87$.

12 Stunden gekocht:

$l = 0{,}25$ dcm

α	+ 2,34°	2,94	4,48	5,40	7,00	+ 8,12°
$[\alpha]$	+10,42°	13,09	19,94	24,03	31,16	+36,15°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}36$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}47$.

Die Lösungen blieben beim Erhitzen klar und färbten sich erst bei längerem Kochen (von 6 Stunden an) gelblich; die Dispersion konnte jedoch stets bequem beobachtet werden.

Es wurde dann noch weiter erhitzt: 15, 18 und 24 Stunden, ohne daß eine deutliche Drehungsänderung zu bemerken war; die Lösungen färbten sich nur dabei dunkler, so daß nach 12 Stunden also Konstanz eingetreten war. Als einige *l*-Menthone, ältere, mehrjährige Proben von geringer Drehung, erhitzt wurden, trat diese schon früher ein. Es wurden alsdann noch drei nach dem Beckmannschen Verfahren, wie oben

erwähnt, dargestellte rechtsdrehende Menthone auf dieselbe Weise erhitzt:

Menthon von $[\alpha]_r = +8{,}74°$ 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht:

$l = 0{,}2$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 2,04°	2,56	3,80	4,42	6,04	+ 7,11°
$[\alpha]$	+11,35°	14,24	21,14	24,59	33,61	+39,56°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_r} = 2{,}17$; $\frac{[\alpha]_v}{[\alpha]_r} = 3{,}48$.

Menthon von $[\alpha]_r = +15{,}97°$ 3 Stunden gekocht:

$l = 0{,}2$ dcm

α	+ 1,97°	2,40	3,55	4,08	5,62	+ 6,75°
$[\alpha]$	+10,96°	13,35	19,75	22,70	31,27	+37,56°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_r} = 2{,}07$; $\frac{[\alpha]_v}{[\alpha]_r} = 3{,}48$.

Menthon von $[\alpha]_r = +16{,}25°$ 3 Stunden gekocht:

$l = 0{,}2$ dcm

α	+ 2,13°	2,70	3,97	4,88	6,45	+ 7,63°
$[\alpha]$	+11,85°	15,02	22,09	27,15	35,89	+42,45°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_r} = 2{,}29$; $\frac{[\alpha]_v}{[\alpha]_r} = 3{,}58$.

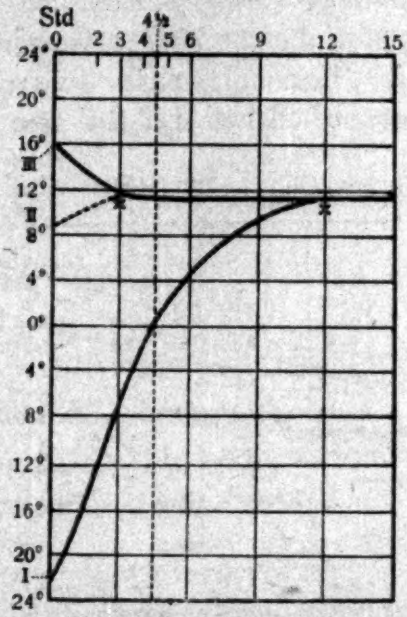
Auch diese Lösungen wurden noch 6 und 9 Stunden erhitzt, ohne daß eine merkliche Drehungsänderung zu konstatieren war; wie man sieht, sind die Werte bei eingetretener Konstanz bei *l*-Menthon und auch beim *d*-Menthon fast dieselben.[1]) Die Drehung des rechtsdrehenden Menthons von höherer positiver Drehung fällt, während im anderen Falle ein Ansteigen erfolgt.

Besonders geht dies aus folgendem Kurvenblatt hervor, das die Drehungswinkel für die verschiedenen Menthone auf der Ordinatenachse enthält, während auf der Abszisse die Zeit des Kochens aufgetragen ist:

---

[1]) Die kleineren Unterschiede sind wohl darauf zurückzuführen, daß die eine Kleinigkeit höheren Winkel beim rechtsdrehenden Menthon beim weiteren Kochen auch noch um eine Kleinigkeit wahrscheinlich zurückgegangen sind; sie konnten bloß wegen der nachher eintretenden Bräunung nicht mehr genau abgelesen werden. Teilweise können es auch Ablesungsfehler sein, die sich bei den hier angewandten kleinen Beobachtungsröhren stark multiplizieren.

Der Winkel von 0° wird in der Kurve bei $4^1/_2$ Stunden erreicht, und tatsächlich ist bei $4^1/_2$ stündigem Kochen der Winkel von 0° im roten Licht gefunden worden.



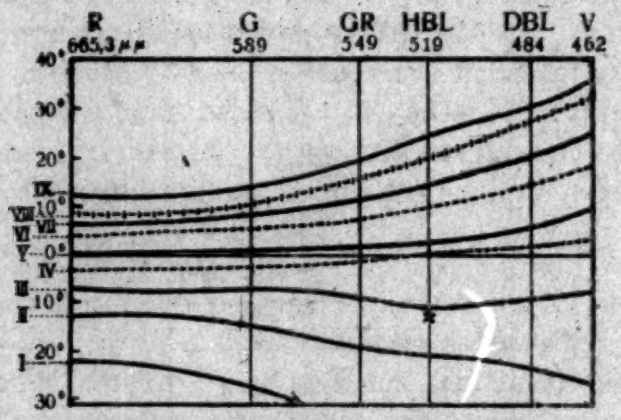
Drehung im roten Licht: von *l*-Menthon gekocht (I); *d*-Menthon von 8,74° gekocht (II); *d*-Menthon von 16,25° gekocht (III).
× bedeutet eingetretene Konstanz.

Besonders interessant ist auch die graphische Darstellung der Dispersionskurven der verschiedenen erhitzten Menthone.

Man sieht deutlich das allmähliche Abflachen der Kurven und schließlich die Umkehrung zur anderen Richtung. Um dies zu verdeutlichen, ist noch ein Teil der Dispersionskurve des ungekochten Menthons aufgezeichnet worden, die noch den deutlichen Abfall ins negative Gebiet zeigt. Da es sich hier um zwei Systeme von entgegengesetzter Drehung und verschiedener Dispersion handelte, so war es zu erwarten, daß bei einem bestimmten Punkte anormale Rotationsdispersion eintreten würde, wie sie in derartigen Fällen schon Biot[1]), Whyss[2]), Nasini und Genari[3]), sowie Darmois[4]) u. a. beobachtet haben.

[1]) Ann. chim. phys. **36**, 405 (1852); Landolt, a. a. O. S. 135.
[2]) Wied. Ann. **33**, 554 (1888). [3]) Z. f. physik. Chem. **19**, 113 (1896).
[4]) Compt. rend. **147**, 195 (1908).

Dies war auch tatsächlich der Fall bei dem 3 Stunden erhitzten Menthon, bei dem im hellblauen Licht ein Maximum auftritt. — Interessant ist es auch, daß Tschugaeff[1]) bei mechanischer Mischung derartiger Menthone ebenfalls anormale Rotationsdispersion (bei 40,76% *d*-Isomenthon) fand, was hier durch einfache intramolekulare Umwandlung erreicht wird. Der Dispersionskoeffizient ist bei dem 2 Stunden lang



× bedeutet eingetretene Konstanz.

I. Menthon bei gewöhnlicher Temperatur. II. *l*-Menthon 2 Stunden gekocht. III. 3 Stdn. gekocht. IV. 4 Stdn. gekocht. V. 4½ Stdn. gekocht. VI. 5 Stdn. gekocht. VII. 6 Stdn. gekocht. VIII. 9 Stdn. gekocht. IX. 12 Stdn. gekocht. × bedeutet Maximum.

gekochten Keton am kleinsten, wird dann bald unendlich groß und nimmt dann wieder ab, bis er die Größe erreicht, die er auch bei dem sogenannten Rechtsmenthon zeigt. Auch hier ist ein Vergleich mit den Mischungen von Tschugaeff sehr beachtenswert: Wenn er vom *l*-Menthon ausgeht, so sinken zunächst die Werte für die Dispersionskoeffizienten langsam mit dem Anreichern an Isomenthon, werden negativ und wachsen schnell an, indem sie einem Werte von $-\infty$ entgegenstreben. Geht er vom Isomenthon aus, so wachsen zunächst die Koeffizienten langsam, dann schnell und streben $+\infty$ zu. Bemerkenswert ist es auch, daß bei bestimmter Erhitzungszeit erhaltene Menthone den durch Einfluß von Lösungsmitteln gewonnenen in bezug auf Rotationsdispersion und Koeffizient sehr ähneln. So sind die Werte der bis zur

[1]) Z. f. physik. Chem. 76, 479 (1911).

Konstanz gekochten Menthone den aus Säuren abgeschiedenen fast gleich, die Winkel des 2 Stunden gekochten den aus Essigsäureanhydrid, die des 5 Stunden gekochten den aus alkoholischer Kalilauge und Salzsäure gewonnenen Menthonen gleich. Daraus erklärt sich auch der abnorm niedrige Dispersionskoeffizient beim Essigsäureanhydrid, der noch unter dem von Walden[1]) angegebenen niedrigsten Wert von 1,60 (bei den Estern der aktiven Oxysäuren der Fettreihe) liegt, nämlich durch das allmähliche Abflachen der Kurve, wie sie auf dem vorstehenden Kurvenblatt beim 2 Stunden erhitzten Menthon deutlich zu sehen ist. Ebenso kann der hohe Koeffizient bei der Lösung in Kalilauge, Salzsäure einerseits und dem 5 Stunden erhitzten Menthon andererseits, die den von Walden[1]) erwähnten Höchstwert für $\frac{[\alpha]_{bl.}}{[\alpha]_{r.}}$ von 2,1 bedeutend überschreiten, durch die starke Steigung der Kurve auch rechts unweit des Nullpunktes gedeutet werden.

Um den Gehalt des zur Konstanz erhitzten Menthons an etwaigen anders siedenden Anteilen zu untersuchen, wurden 10 ccm rasch destilliert, die ohne Rückstand klar bei 207 bis 209° übergingen, und nach der Destillation unter gewöhnlichem Druck keine Drehungsänderung aufwiesen. Ferner wurde nach jedesmaligem Kochen die Reaktion geprüft, um einen etwaigen Gehalt an Menthonoximsäure, die sich schon nach Ciamician und Silber[2]) bei langem Stehen am Licht bei gewöhnlicher Temperatur bilden soll, festzustellen, da es möglich gewesen wäre, daß eine solche Bildung von Säure durch Erhitzen beschleunigt würde; jedoch war dies nicht der Fall: die erhitzten Menthone reagierten stets neutral. — Um ferner zu erkunden, ob beim Erhitzen von Substanzen wesentlich anderer Konstitution entstehen, wurde die Refraktion des 3 Stunden erhitzten, anormale Dispersion aufweisenden Menthons bestimmt:

Lichtart	Abgel. Winkel	i. Brechungsexp.	Molek.-Refr.
gelb D	46° 49′ 48″	1,44766	46,053
rot H_α	46° 0′ 30″	1,44714	46,007
hbl. H_β	47° 49′ 54″	1,45541	46,742
v. H_γ	49° 4′ 48″	1,45975	47,126

[1]) A. a. O. S. 369. [2]) Ber. 42, 1516 (1909).

Die Refraktion unterscheidet sich demnach nur ganz wenig von der des *l*-Menthons, so daß Körper von wesentlich anderer Konstitution nicht entstanden sein können.

Auch die erwähnten Versuche Tschugaeffs, dessen mechanische Mischungen ebenfalls dieselben Koeffizienten aufweisen, zeigen an, daß hier keine anderen Produkte entstanden sein können. Die trotz des Erhitzens erhaltenen und geringen Unterschiede in der Refraktion stimmen mit den in neuester Zeit von Hantzsch[1]) gemachten Beobachtungen überein, nach denen die Refraktionsmethode für derartige feinere Unterschiede nicht sehr empfindlich ist; Hantzsch empfiehlt für solche Fälle die Absorptionsmethode.[2])

Um die Wirkung des Erhitzens auch auf ein anderes Keton der Menthanreihe zu prüfen, wurde Carvon in derselben Weise behandelt:

d-Carvon 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht:

$l = 0{,}25$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+10,88°	12,25	16,50?	+17,67°	—	—
$[\alpha]$	+45,35°	51,18	68,77	+73,65°	—	—

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 1{,}62.$

6 Stunden erhitzt:

$l = 0{,}25$ dcm

	r.	g.
α	+10,32°	+11,68°
$[\alpha]$	+43,01°	+48,68°

d-Carvon in Eisessig 3 Stunden gekocht:

$c = 10{,}8322$, $l = 0{,}25$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 1,32°	1,41	1,88	2,20	2,79	+ 2,95°
$[\alpha]$	+48,74°	52,07	69,42	81,24	102,03	+108,94°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 1{,}67$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}24.$

Die Lösungen färbten sich beim Kochen bald derartig dunkel, daß ein genaues Ablesen nur bei einigen Farben mög-

---

[1]) Ber. 45, 558 (1912).

[2]) Da diese Arbeit von Hantzsch (a. a. O.) erst nach dem experimentellen Abschluß dieser Untersuchungen erschien, konnte die empfohlene Absorptionsmethode nicht mehr angewandt werden.

lich war. Als noch länger erhitzt wurde, konnte keine weitere größere Abnahme der Drehung, soweit dies bei den braunen Lösungen genau möglich war, festgestellt werden. Auch der Einfluß einer Säure erzeugte keine ähnliche Drehungsänderung wie beim Menthon. Aus diesen optischen Beobachtungen geht hervor, daß die Umwandlung des Carvons in Carvacrol keineswegs so schnell vor sich geht, wie vielfach angenommen wird. T. M. Dormaar[1]) hat die Geschwindigkeit dieser intramolekularen Umlagerung des Carvons in Carvacrol durch Erhitzen ebenfalls verfolgt, jedoch nicht polaristribometrisch, sondern mittels des sich allmählich ändernden spezifischen Gewichtes.

Rotationsdispersion der rechtsdrehenden Menthone in Lösungsmitteln.

Da es nach allen bisherigen Untersuchungen als unzweifelhaft gelten kann, daß das rechtsdrehende Menthon kein einheitlicher Körper ist, so erschien es von vornherein an sich zwecklos, irgendwelche Konstanten eines solchen Körpers festzustellen. Wenn trotzdem das optische Drehungsvermögen dieses Menthons in einigen Lösungsmitteln noch untersucht wurde, so geschah dies weniger der absoluten Größe dieser Zahlen wegen, als vielmehr um Vergleiche mit dem Verhalten des *l*-Menthons in denselben Lösungsmitteln zu ziehen. Als Lösungskomponente wurde ein Menthon von $[\alpha]_D = +24{,}15°$ und $[\alpha]_r = +16{,}25°$ verwandt.

Rotationsdispersion des *d*-Isomenthons in:

Alkohol.

$c = 5{,}163$, $l = 1$ dcm, $t = 20°$

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 1,00°	1,30	1,66	2,00	2,65	+ 3,26°
$[\alpha]$	+19,37°	25,18	32,15	38,74	51,33	+63,14°

$c = 2{,}9650$, $l = 1$ dcm

α	+ 0,61°	0,71	1,00	1,14	1,54	+ 1,90°
$[\alpha]$	+20,57°	23,95	33,82	38,45	51,94	+64,08°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 2{,}00$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}26$.

[1]) Rec. trav. chim. **23**, 394 bis 400 (10. Beitr. zum Studium intramolekul. Atomverschiebung). Chem Centr. **1905**, I, S. 678.

Benzol:

$c = 5{,}4830$, $l = 1$ dcm

Lichtart:	r.	g.	gr.	hbl.	dbl.	v.
α	+ 0,79°	1,15	1,57	1,93	2,62	+ 3,04°
$[\alpha]$	+17,69°	20,97	28,63	35,20	47,78	+55,44°

$c = 2{,}7415$, $l = 1$ dcm

α	+ 0,49°	0,58	0,78	0,97	1,31	+ 1,53°
$[\alpha]$	+17,87°	21,16	28,45	35,38	47,78	+55,81°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 1{,}99$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}13$.

Pyridin:

$c = 4{,}8720$, $l = 1$ dcm

α	+ 0,93°	1,21	1,59	1,82	2,44	+ 3,03°
$[\alpha]$	+19,09°	24,84	32,63	37,36	50,08	+62,19°

$c = 2{,}436$, $l = 1$ dcm

α	+ 0,47°	0,62	0,80	0,91	1,22	+ 1,52°
$[\alpha]$	+19,29°	25,45	32,84	37,36	50,08	+62,40°

Dispersionskoeffizient: $\frac{[\alpha]_{hbl.}}{[\alpha]_{r.}} = 1{,}96$; $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}} = 3{,}26$.

Die hier aufgeführten Lösungsmittel wirken auf das rechtsdrehende Menthon insofern anders ein als auf *l*-Menthon, daß sie dessen spezifische Drehung nicht wie bei letzterem erniedrigen, sondern erhöhen. Pyridin veranlaßt dieselbe Drehung wie Alkohol, während es beim *l*-Menthon eine viel weniger starke hervorruft. In Benzol zeigt das *d*-Isomenthon nicht die starke, charakteristische Drehungserniedrigung gegenüber den anderen Lösungsmitteln wie beim *l*-Menthon. Die Dispersionskoeffizienten sind etwas kleiner als bei dem reinen aktiven Stoff, jedoch sind sie auch in den Solventien bedeutend größer als beim *l*-Menthon.

Die Natur der sogenannten Inversion des *l*-Menthons.

Die beim Erhitzen entstehende intramolekulare Umlagerung des Menthons läßt sich wohl am besten dadurch erklären, daß ein Teil des Menthons in die Enolform unter Konfigurationswechsel übergeht, bis sich ein bestimmtes Gleichgewicht eingestellt hat. Ein solcher Übergang der Keto- in die Enolform beim Erhitzen ist ja auch bei anderen Körpern bekannt; so lagert sich nach Claisen das Acetyldibenzylmethan $[CH_3CO.CH(COC_6H_5)_2]$, das bei gewöhnlicher Temperatur die

Ketoform hat, beim Erhitzen in die Enolform um. Wieviel sich jedoch von dem Menthon umlagert, läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen. Es müßten dann noch genaue Unter-Untersuchungen mit der schon erwähnten Absorptionsmethode oder dgl. vorgenommen werden. Wie man jedoch bei dem Acetessigester sieht, ist es auch dann noch schwer, Genaues zu ermitteln, da selbst bei dieser so viel untersuchten Substanz noch immer über sein Gehalt an Keto- und Enolform gestritten wird.[1]) Gut würde mit dieser Annahme solcher tautomeren Formen beim Menthon der Befund übereinstimmen, daß das *d*-Isomenthon selbst nicht mehr invertiert wird, jedoch in alkoholischer Lösung mit Säuren und Natriumalkoholat, wie Tubandt und andere zeigten, allmählichen und mit beschriebener Kalilauge sofortigen Drehungsrückgang zeigt. In alkoholischer Lösung scheint das Gleichgewicht von Keto- und Enolform nur ein labiles zu sein, das sich sofort durch den Einfluß bestimmter Agentien, für deren Wirksamkeit noch weiter unten eine Erklärung gegeben wird, ändert. Daß das Lösungsmittel für das Vorhandensein von Keto- und Enolform eine große Bedeutung hat, ist ja eine allgemein bekannte Tatsache[2]); so ist bei einigen Körpern die Enolform nur in Chloroform, jedoch nicht in Alkohol beständig usw. — Es ist auch beachtenswert, daß Tubandt die Umwandlung des *l*- in *r*-Menthon in bezug auf ihre Geschwindigkeit nach denselben Gleichungen berechnen konnte, nach denen es auch Dimroth[3]) bei der Umwandlung der Keto- in die Enolform bei verschiedenen Körpern tun konnte.[4])

---

[1]) Auwers, Ber. 44, 3525—3542 (1911); Hantzsch, Ann. Chem. 380, 227; Ber. 44, 7771 (1911); 45, 559 (1912).

[2]) Hollemann, Lehrb. d. org. Chem., 8. Aufl. 1910, S. 258, sowie Wislicenus usw. (a. a. O.).

[3]) Ann. Chem. 335, 8. Vgl. auch W. Wislicenus, Samml. chem. u. techn. Vorträge 2, 229; Brühl, Z. f. physik. Chem. 30, 35 (1897); Stobbe, Ann. Chem. 326, 357 (1903); R. Rabe, Ann. Chem. 313, 129 (1900).

[4]) Für den Übergang des Menthons in die Enolform sprechen auch die Untersuchungen von Mannich und Hâcu, nach denen sich aus *l*-Menthon ($\alpha_D = 22{,}4°$) durch Erhitzen mit Acetanhydrid im geschlossenen Rohr auf 140° der Ester des 1-Methyl-4-methoäthylcyclohexan-(2 oder 3)-ol ($\alpha_D = + 6{,}65$) bildet, aus dem durch Verseifen ein rechtsdrehendes Menthon ($\alpha_D = + 1{,}54°$ im 2 cm-Rohr) entsteht [Ber. 41, 564 (1908)].

Wir selbst möchten uns zu dieser Frage zugunsten der Annahme einer Waldenschen Umkehrung aussprechen, die nach E. Fischer[1]) ja viel häufiger zu beobachten ist, als meist angenommen zu werden pflegt. Legt man z. B. die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche mit der Ameisensäure zugrunde, so ergibt sich folgendes: Ameisensäure reagiert mit dem Menthon; es bildet sich allmählich (Mutarotation!) die Formylverbindung des Menthons, die wahrscheinlich nur in der Lösung beständig ist. Beim Abscheiden des Menthons wird diese alsdann zerstört, und es bildet sich rechtsdrehendes Menthon. Es ist natürlich auch hier sehr leicht möglich, daß dieser Substitution eine Addition des Lösungsmittels vorangeht, wie sie mit Kékulé, Michael, Emil Fischer[2]) und gleichzeitig A. Werner[3]) annehmen. Bei dem Zerfall solcher Additionsverbindungen findet nach Fischers Ansicht eine neue sterische Anordnung der Substituenten am Kohlenstoffatom statt. Tritt der Substituent nicht an dieselbe, sondern an eine andere Stelle, so hat man beim asymmetrischen Kohlenstoffatom Waldensche Umkehrung.

Verglichen mit der Waldenschen Umkehrung würde sich für die Inversion des Menthons durch Ameisensäure folgendes System ergeben:

l-Äpfelsäure — *d*-Chlorbernsteinsäure — *d*-Äpfelsäure

l-Menthon — *d*-Formylmenthon — *d*-Isomenthon

natürlich immer mit der Einschränkung, daß keine Spiegelbilder wie bei der Äpfelsäure entstehen. Daß sich aber intermediär eine derartige Formylverbindung des Menthons bildet, darüber kann kaum ein Zweifel bestehen. Dies würde auch den Anschauungen der meisten Forscher entsprechen. Schon Beckmann nahm in seiner ersten theoretischen Abhandlung über die Isomerie der Menthone an, daß sich zunächst Additionsverbindungen mit der von ihm seiner Zeit angewandten Schwefelsäure bzw. Kalilauge bilden, die dann durch Wasser gespalten werden.

Ferner hat auch Walden wiederholt betont, daß sich zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz sehr häufig

---

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

[3]) Ber. 44, 880 (1911).

Additionsverbindungen bilden bzw. chemische Reaktionen abspielen.

Selbst wenn man aber auch nur die Annahme macht, daß bei der „Inversion" des Menthons das Invertierungsmittel nur als Katalysator dient, so lassen sich die beobachteten Verhältnisse beim Menthon sehr gut mit dieser Voraussetzung vereinbaren. Emil Fischer[1]) hat ausdrücklich auf folgendes hingewiesen: „Wenn man annimmt, daß der Katalysator sich vorübergehend anlagert, so kann durch Wiederabspaltung Konfigurationswechsel eintreten, der der Waldenschen Umkehrung bei der Substitution ähnlich ist." Die Inversion in alkoholischer Lösung kann man nun vorzüglich mit dieser Anschauung erklären, zumal die Anlagerung des invertierenden Mittels in diesem Falle klar bewiesen ist. Tubandt[2]) hat aber früher gezeigt, daß die Inversionsgeschwindigkeit kleiner bei Vorhandensein von mehr Menthon wurde, indem durch dessen Gegenwart die Esterifizierungskonstanten herabgedrückt wurden, und zwar um so mehr, je größer der Menthongehalt im Verhältnis zur Konzentration wurde; dadurch bewies er die Bindung eines Teils des Katalysators sogar in alkoholischer Lösung und meinte daher, daß dies noch stärker in nichthydrolysierenden Lösungsmitteln geschehen wird. Auch Goldschmidt fand bei solchen Esterifizierungsversuchen, daß im absoluten Alkohol, wenn 0,1 n-HCl auf 0,4 n-Menthon genommen wird, die katalytische Wirkung von Chlorwasserstoff um ca. 10% zurückgedrängt wird.

Aber auch mit der vorher für das Erhitzen des Menthons für sich entwickelten Theorie des Entstehens tautomerer Formen würde die Annahme der Substitution bzw. Addition und Waldensche Umkehrung übereinstimmen. Denn es ist sehr wahrscheinlich, daß sich zunächst ein Teil des Menthons in die Enolform umlagert, bevor Substitution bzw. Addition eintritt, da derartige Vorgänge in der Enolform sich bekanntlich leichter abspielen. Um bei dem Beispiel der Ameisensäure zu bleiben, so wird es aus folgendem ganz klar, warum die Umwandlung in die tautomere Form schon bei gewöhn-

---

[1]) A. a. O. S. 139.
[2]) Ann. Chem. 377, 284 ff. und 314.

licher Temperatur eintritt: Nach Nernst ist nämlich die Dielektrizitätskonstante, die ja hier sehr hoch ist, ein Maß für die ionenbildende Kraft. Wie nun Walden[1]) ausführt, geht die letztere parallel mit der Kraft der Solventien chemische Reaktionen, Tautomerisationen (Keto- und Enolisierung) zu beeinflussen; die Ionen spielen demnach auch in nichtwäßrigen Lösungen eine hervorragende Rolle. — Auch Dimroth[2]) betonte den Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Tautomerisation eines Körpers durch Lösungsmittel. Durch die Annahme derartiger tautomeren Formen würde es sich auch erklären, daß das *l*-Menthon nicht quantitativ in *d*-Menthon umgelagert wird, sondern stets ein Gemisch von *l*- und *d*-Isomenthon entsteht, indem nämlich nicht alles Menthon in die Enolform umgewandelt, und so nur ein Teil substituiert wird. Bei dem von Fischer erwähnten Beispiel des Borneols hat man ja auch ein Gemisch von Bornylchlorid und Isobornylchlorid. Ferner steht damit auch im Einklang die schon erwähnte Tatsache, daß das rechtsdrehende Menthon mit Säuren als Lösungsmittel direkt nicht wieder umgelagert wird, wohl aber in alkoholischen und wäßrigen Lösungen. Es ändert sich in letzteren eben, wie schon hervorgehoben, das Gleichgewicht zwischen Enol- und Ketoform; wahrscheinlich wird ein Überschuß von Enolform zunächst gebildet und dadurch die Addition bzw. Substitution wieder ermöglicht. — Die Entstehung der Enolform oder Umwandlung des Menthons ist auch schon von Semmler[3]), Beckmann[4]) sowie Tutin und Kipping[5]) erörtert worden. Letztere nehmen an, daß mehr oder minder beträchtliche Razemisierung[6]) eintritt, ohne jedoch einen exakten Beweis

---

[1]) Walden, a. a. O., S. 402.

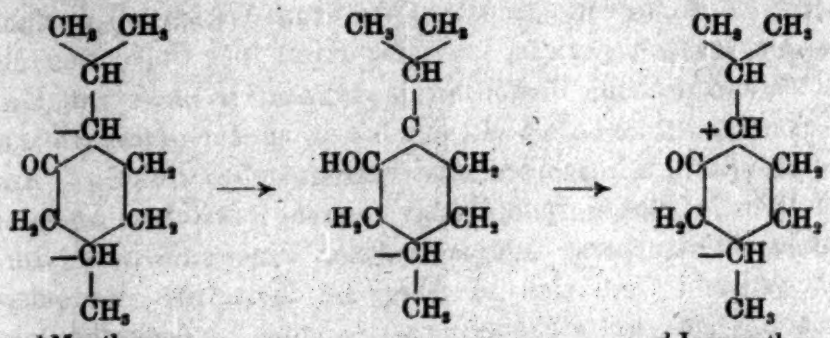
[2]) Ann. Chem. 335, 11. Vgl. Wislicenus, Ann. Chem. 291, 176 (1896). Vgl. auch Knorr, Ber. 28, 708 Anm. (1895); 30, 2388 (1898); Ann. Chem. 293, 24 u. 100 (1890); 306, 342 (1899). Ferner Brühl, Ber. 32, 2326 (1899); Z. f. physik. Chem. 30, 38 (1899); Lapworth u. Hann, Journ. Chem. Soc. 81, 1508 (1902); 85, 48 (1904).

[3]) Die „ätherischen Öle" Bd. III, S. 239 (1906).

[4]) Pharm. Ztg. 48, 780 (1903). [5]) Journ. Chem. Soc. 85, 65 (1904).

[6]) Vgl. auch van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, der hier irrtümlicherweise stets *l*- und *d*-Menthol schreibt, obwohl unzweifelhaft *l*- und *d*-Menthon gemeint ist (Braunschweig 1908, 3. Aufl., S. 59).

dafür zu erbringen. Sie stellen sich dies formelmäßig folgendermaßen vor:



l-Menthon *d*-Isomenthon

Beckmann selbst[1]), der später noch einmal auf die Isomerieverhältnisse des Menthons zurückkommt, nimmt zu dieser Frage keine Stellung, sondern läßt es unentschieden, ob die Enolisierung eine Rolle spielt oder das zweite[2]) Kohlenstoffatom in Aktion tritt. Die von Beckmann, Wallach[3]) und Semmler[4]) diskutierte Annahme der cis- und trans-Isomerie[5]) bei den Menthonen ähnlich der bei der Fumar- und Maleinsäure würde sich ebenfalls mit der oben entwickelten Anschauung einer Waldenschen Umkehrung in Einklang bringen lassen; denn nach Fischers Ansicht erinnert gerade die Umwandlung von Fumar- und Maleinsäure an die Erscheinung bei dem Konfigurationswechsel optisch-aktiver Substanzen. Aber auch die Mutarotationserscheinungen, die beim Einwirken von Schwefelsäure, Bromoform und Ameisensäure auf das Menthon nach den angeführten experimentellen Daten entstehen, lassen sich mit der Anschauung der Substitution bzw. Addition und Waldenschen Umkehrung vereinen.

Da nun in der vorliegenden Arbeit das als Lösungskomponente benutzte Menthon sich nach der Einwirkung ver-

---

[1]) Ann. Chem. 289, 382 (1896).

[2]) Vgl. auch Marckwald u. David M. Paul, Ber. 38, 811 (1905).

[3]) Ann. Chem. 276, 299. [4]) A. a. O. S. 239.

[5]) Eine solche Isomerie liegt auch bei der *d*-Camphersäure und der aus ihr entstehenden Isocamphersäure vor, die ein gleich großes, entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen und ebenfalls keine Spiegelbilder sind, nach den Angaben von O. Aschan, Chemie der alicyklischen Verbindungen, Braunschweig S. 295 u. 384, sowie Ann. Chem. 316, 217 (1901).

schiedener Lösungsmittel wieder bequem abscheiden ließ, so konnte man gerade in diesem Falle den Einfluß von Lösungsmitteln auf das Menthon mit Hilfe der Rotationsdispersion bequem studieren.

Wenn es nun leider auch jetzt noch nicht trotz zahlreicher Untersuchungen möglich ist, genaue Gesetze über den Einfluß des Lösungsmittels festzustellen, so wird doch durch das hier vorliegende Material immer mehr die schon von anderen Forschern[1]) ausgesprochene Vermutung wahrscheinlich gemacht, daß sich zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz chemische Reaktionen abspielen, indem teils labile, teils stabile Additionsverbindungen, ja oft Substitutionsprodukte sowie tautomere Molekeln gebildet werden. Dies bestätigen auch neue Beobachtungen Hartungs[2]), der bei Molekulargewichtsbestimmungen in Phenol Reaktionen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz feststellte. Auch die Erklärung der Mutarotation wird wohl in sich allmählich bildenden chemischen Verbindungen zu finden sein, bloß daß hier stereochemische Veränderungen ebenfalls eine große Rolle spielen.

Im allgemeinen wird man daher wohl mit Walden[3]) darin übereinstimmen, wenn er in seinem zusammenfassenden Vortrag über das Drehungsvermögen betont, daß es keine indifferenten Lösungsmittel gibt, und zu folgendem Schlußergebnis kommt: „Wenn bei einer optisch-aktiven Substanz Größe und Sinn der Drehung durch äußere Faktoren (Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur und Zeit) sich meßbar ändern, so haben die in dem gegebenen System akliven Molekeln chemische Reaktionen ausgelöst und neue Gleichgewichte herbeigeführt."

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurde die bisher unbekannte Rotationsdispersion des *l*-Menthons in Lösungsmitteln bei 20° untersucht. Die spezifischen Drehungswinkel lagen für Konzentration 5 g in

[1]) Abegg, Z. f. anorg. Chem. 39, 330 (1904).
[2]) Z. f. physik. Chem. 77, 82 (1911).
[3]) Ber. 38, 404 (1905).

100 ccm zwischen $-13°$ und $-25°$ im roten und zwischen $-35°$ und $-60°$ im violetten Licht. Die Dispersionskoeffizienten $\frac{[\alpha]_v.}{[\alpha]_r.}$ betrugen beim *l*-Menthon 2,16—2,80.

2. Es wurden einige Rechtsmenthone durch Inversion des *l*-Menthons mittels Schwefelsäure nach dem Beckmannschen Verfahren dargestellt und durch Feststellung der Rotationsdispersion bestätigt, daß *l*-Menthon und *d*-Menthon keine optischen Antipoden sind.

3. Die Rotationsdispersion des *l*-Menthons nach dem Kochen mit organischen Säuren wurde zum erstenmal in der Lösung selbst beobachtet und Rechtsdrehung festgestellt. Durch Abscheiden der Menthone aus diesen Säuren mittels Wasser oder durch Abdestillieren wurde die Inversion des Menthons durch diese Einwirkung von organischen Säuren in der Hitze an Hand der Rotationsdispersion konstatiert. Die Dispersionskoeffizienten $\frac{[\alpha]_v.}{[\alpha]_r.}$ lagen zwischen 3,12 und 3,67 bei den Lösungen und zwischen 3,25 und 3,68 bei den abgeschiedenen Menthonen.

4. In Essigsäureanhydrid zeigt das Menthon auch nach dem Kochen noch Linksdrehung. Der Dispersionskoeffizient ist in der Lösung sowie bei dem abgeschiedenen Menthon abnorm niedrig und beträgt für $\frac{[\alpha]_v.}{[\alpha]_r.}$ 1,73 bzw. 2,01.

5. Die Erscheinung der Mutarotation und Inversion des Menthons in Ameisensäure- und Bromoformlösung wurde zum erstenmal beobachtet. Die Inversion des Menthons durch Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur wurde in der Lösung selbst polaristrobometrisch verfolgt und auch hier zum erstenmal Mutarotation festgestellt.

6. Die Bestimmung der Rotationsdispersion in alkoholischer Kalilauge- und Salzsäurelösung erfolgte ebenfalls zum ersten Male. Die Drehung war sofort positiv und wurde durch Erhitzen nicht verändert. Die Dispersionskoeffizienten waren enorm hoch und betrugen für $\frac{[\alpha]_v.}{[\alpha]_r.}$ 4,35 bzw. 3,87 in den Lösungen, bei den aus diesen Lösungen abgeschiedenen Menthonen dagegen 5,07 bzw. 5,57. Als rechtsdrehendes Menthon in alkoholischer Kalilauge gelöst wurde, ging die Drehung be-

deutend zurück im Gegensatz zur Einwirkung der Ameisen- und Schwefelsäure, die das rechtsdrehende Menthon nicht veränderten.

7. Menthon wurde zum Sieden erhitzt und die allmähliche Umwandlung in die rechtsdrehenden Isomeren mittels der Rotationsdispersion studiert. Es wurde ein Fall anormaler Rotationsdispersion dabei beobachtet und ein bestimmter Endpunkt festgestellt, der auch durch noch so langes Erhitzen nicht verändert wurde. Derselbe Endpunkt wurde auch von den rechtsdrehenden Menthonen, jedoch viel schneller, erreicht. Die Dispersionskoeffizienten sinken zunächst, steigen dann wieder, werden am Nullpunkt unendlich groß und nehmen dann wieder ab, bis sie den Wert 3,47 erreichen, den auch das sogenannte *d*-Menthon besitzt.

8. Es wurde die Rotationsdispersion der rechtsdrehenden Menthone in einigen Lösungsmitteln untersucht und gefunden, daß bei diesen die spezifische Drehung durch die Solventien stets erhöht und nicht wie beim *l*-Menthon erniedrigt wird. Die Dispersionskoeffizienten $\frac{[\alpha]_{v.}}{[\alpha]_{r.}}$ lagen zwischen 3,13 und 3,26.

9. Die beim Erhitzen des *l*-Menthons entstehende intramolekulare Umlagerung scheint auf einer Tautomerisation dieses Körpers zu beruhen, indem sich allmählich ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolform bildet.

10. Die Inversion des *l*-Menthons durch bestimmte Lösungsmittel scheint auf der addierenden und substituierenden Wirkung der letzteren zu beruhen, indem das durch die Spaltung der Zwischenkörper, die wahrscheinlich nur in Lösung beständig sind, durch eine Art Waldensche Umkehrung rechtsdrehende Menthon entsteht.

11. Der Einfluß des Lösungsmittels auf das optische Drehungsvermögen aktiver Körper dürfte wohl nach allen bisher vorliegenden Untersuchungen darauf zurückzuführen sein, daß sich zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz Reaktionen abspielen, für welche die Veränderung der Drehung ein besonders empfindlicher Indikator ist.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten.

3. Mitteilung:

Über den Einfluß von Substituenten auf die Farbe des Benzolpikrats;

von

Hartwig Franzen.

(Eingegangen am 9. Juni 1918.)

In den beiden vorhergehenden Mitteilungen[1]) konnten verschiedene Gesetzmäßigkeiten über den Einfluß von Substituenten auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins aufgestellt werden. Es wurde z. B. gefunden, daß Substituenten 1. Ordnung in der *o*- und *p*-Stellung zur Hydrazinogruppe die Reduktionsgeschwindigkeit erhöhen, während sie in der *m*-Stellung teils eine kleine Erhöhung, teils eine Erniedrigung hervorriefen; Substituenten 2. Ordnung verlangsamten sie in der *m*- und *p*-Stellung, aber mehr in der letzteren als in der ersteren. Ferner konnte gezeigt werden, daß durch Häufung von Methylen im Kern eine erhebliche Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit hervorgerufen wird usw.

Die Untersuchung der Reduktionsgeschwindigkeit der Phenylhydrazine ist nun recht langwierig, da sich namentlich die höher substituierten nur schwierig und mit schlechter Ausbeute gewinnen lassen. Um schnell einen weiteren Überblick über die eben erwähnten Verhältnisse zu bekommen, wurde deshalb nach einer anderen schnell meßbaren Umsetzung oder Erscheinung gesucht, welche in der gleichen Weise wie die Reduktion des Phenylhydrazins durch Substituenten beeinflußt

[1]) Dies. Journ. [2] 97, 61, 336 (1918).

wird. Reagensglasversuche deuteten an, daß diese Forderung anscheinend von den Pikraten aromatischer Verbindungen erfüllt würde, und zwar in der Weise, daß die Substituenten, welche eine Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit hervorrufen, eine Vertiefung der Farbe des Benzolpikrats veranlassen. Die Farbe der verschiedenen Pikrate ließ sich leicht auf spektrographischem Wege miteinander vergleichen und diese selbst für den vorliegenden Zweck leicht durch Mischen der zu untersuchenden aromatischen Verbindung mit Pikrinsäure eventuell bei Gegenwart eines Lösungsmittels gewinnen.

Die eingeschlagene Arbeitsweise ist im Versuchsteil geschildert.

Um weitere Schlüsse zu ziehen, galt es zunächst festzustellen, ob tatsächlich der vermutete Parallelismus zwischen dem Einfluß eines Substituenten auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins und die Farbe des Benzolpikrats vorhanden ist, d. h. ob durch dieselben Substituenten in gleicher Weise eine Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit und eine Vertiefung der Farbe hervorgerufen wird. Um dies festzustellen, wurde zunächst die Farbe der Pikrate des Benzols und seiner methylierten Abkömmlinge miteinander verglichen. Der besseren Übersicht wegen seien hier einige der gemessenen Werte, Ende der Schwärzung bei λ in $\mu\mu$, bei einer Schichtdicke von 100 mm aufgeführt.

Benzol	447
Methylbenzol	458
1,3-Dimethylbenzol	475
1,2-Dimethylbenzol	476
1,4-Dimethylbenzol	484
1,4-Dimethylbenzol	458
1,3,5-Trimethylbenzol	468
1,2,4-Trimethylbenzol	480
1,2,4,5-Tetramethylbenzol	516
Pentamethylbenzol	547
Pentamethylbenzol	525
Hexamethylbenzol	554

Es zeigt sich also, daß, je mehr Methyle in das Benzolpikrat eintreten, desto größer die Farbvertiefung ist, ebenso wie beim Phenylhydrazin die Reduktionsgeschwindigkeit um so größer wird, je mehr Methyle in den Kern eintreten.

Ferner wurde gefunden, daß die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins durch Jod am meisten, von Brom und Chlor weniger und in annähernd gleicher Stärke beschleunigt wird. Um zu sehen, ob die Halogene in gleicher Weise auch die Farbe des Benzolpikrats beeinflussen, wurden die Pikrate der verschiedenen Monohalogenphenole miteinander verglichen, da voraussichtlich die Farbenunterschiede bei den Halogenbenzolen sehr geringfügig sein würden. Einige der erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

m-Chlorphenol	482
o-Chlorphenol	483
p-Chlorphenol	493
m-Bromphenol	483
o-Bromphenol	484
p-Bromphenol	496
m-Jodphenol	493
o-Jodphenol	496
p-Jodphenol	514

Der Einfluß der Halogene ist also ein gleicher wie auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins; während Chlor und Brom eine annähernd gleiche Farbvertiefung veranlassen, ist die durch Jod hervorgerufene erheblich größer.

Nun ist die Farbvertiefung durch Methyl erheblich stärker als die durch Chlor und Brom, wie die im Versuchsteil aufgeführten Messungen an den Kresolen zeigen; ferner veranlaßt Äthoxyl eine erheblich größere Farbvertiefung als Methyl. Die bisher untersuchten Substituenten lassen sich also nach ihrem Einfluß auf die Farbe des Benzolpikrats in folgende Reihe ordnen:

$$O.C_2H_5 > J,\ CH_3 > Cl,\ Br$$

und das ist genau dieselbe Reihenfolge, in welcher sie auch die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins beeinflussen.

Substituenten 2. Ordnung veranlassen eine kleine Erschwerung der Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins. Die Farbe der Pikrate von Benzolabkömmlingen mit derartigen Substituenten wurden nun allerdings nicht gemessen; Reagensglasversuche mit verschiedenen solchen Körpern, wie Benzaldehyd, Acetophenon, Benzoesäureester usw., zeigen aber, daß durch sie die Farbe einer Pikrinsäurelösung nicht im geringsten vertieft wird.

Der Parallelismus zwischen dem Einfluß eines Substituenten auf die Reduktionsgeschwindigkeit und die Farbe des Benzolpikrats ist also ein sehr weitgehender, und man wird die bei der einen Erscheinung gemachten Erfahrungen auf die andere übertragen dürfen.

In der ersten Mitteilung konnte nun gezeigt werden, daß die Ursache des beschleunigenden Einflusses der Substituenten 1. Ordnung auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins in dem ungesättigten Zustand des mit dem Kernkohlenstoff verknüpften Atoms zu suchen ist; je größer seine Ungesättigheit ist, desto mehr wird die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins beschleunigt. Andererseits zeigen die eben erwähnten Versuche, daß ein vollständiger Parallelismus zwischen dem Einfluß eines Substituenten auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins und auf die Farbe des Benzolpikrats besteht; je mehr ein Substituent die erste Eigenschaft erhöht, desto mehr wird durch ihn die Farbe des Benzolpikrats vertieft. Die Farbvertiefung durch die Substituenten hat also ebenfalls ihren Grund in dem ungesättigten Zustand des mit dem Kernkohlenstoff verbundenen Atoms, und die Farbe der Pikrate ist deshalb ebenso wie die Reduktionsgeschwindigkeit der Phenylhydrazine ein Maß hierfür. Wenn dieses richtig ist, dann muß sich die Farbe eines Pikrats erhöhen oder vertiefen lassen, je nachdem das fragliche Atom gesättigter oder ungesättigter gemacht wird. Dies wurde nun an verschiedenen Beispielen geprüft.

In der ersten Mitteilung konnte gezeigt werden, daß das Methylkohlenstoffatom recht ungesättigt ist. Wird es nun mit einem zweiten Methylkohlenstoffatom verknüft, dann wird dieses, da es ja ebenfalls ungesättigt ist, Affinitätsteile des ersten beanspruchen und es dadurch gesättigter machen; es folgt also, daß die Pikrate der Äthylbenzole heller als die der Methylbenzole sein müssen; das ist auch der Fall, wie die folgenden Zahlen zeigen.

Äthylbenzol	456
Toluol	458
Hexaäthylbenzol	456
Hexamethylbenzol	554

Dieselben Verhältnisse müssen bei den Pikraten der Phenole, ihrer Methyl- und Äthyläther gelten. Der Sauerstoff im Hydroxyl ist stark ungesättigt; wird er mit einem ungesättigten Methylkohlenstoffatom verknüpft, so nimmt das letzte Affinitätsteile des ersten in Anspruch und macht es dadurch gesättigter. Die Phenolmethylätherpikrate müssen also heller als die Phenolpikrate sein. Wird aber die Ungesättigtheit des Methylkohlenstoffatoms durch Einführung eines weiteren Methyls geschwächt, dann wird die Ungesättigtheit des Sauerstoffatoms gestärkt; es folgt also, daß die Pikrate der Phenoläthyläther dunkler sein müssen als die der Phenolmethyläther. Daß dies nun tatsächlich der Fall ist, geht aus den zahlreichen weiter hinten aufgeführten Messungen hervor, von denen nur einige Zahlen erwähnt werden mögen.

Phenol	501
Phenoläthyläther	494
Phenolmethyläther	486
Resorcin	537
Resorcindiäthyläther	529
Resorcindimethyläther	516
Hydrochinon	613
Hydrochinondiäthyläther	588
Hydrochinondimethyläther	572
α-Naphtol	608
α-Naphtoläthyläther	587
α-Naphtolmethyläther	578

Ferner läßt sich die Ungesättigtheit des Hydroxylsauerstoffs durch Einführung eines Acetyls schwächen, denn in dem letzteren sind an dem Carboxylkohlenstoff nach Thieles Theorie freie Partialvalenzen vorhanden, welche Affinitätsteile des mit dem Kernkohlenstoff verbundenen Sauerstoffs beanspruchen und es dadurch gesättigter machen; die Pikrate der Phenolacetate müssen also heller sein, als die der Phenole.

m-Kresol	518
m-Kresolacetat	502
Resorcin	537
Resorcindiacetat	488

Denselben Einfluß übt Acetyl auch auf die Festigkeit der N–N-Bildung, welche ja mit der Reduktionsgeschwindigkeit

parallel läuft, aus. Während das *p*-Acetylaminophenylhydrazin ein recht beständiger Körper ist, wird *p*-Aminophenylhydrazin sehr leicht an der N–N-Bindung gespalten. Durch das Acetyl wird die Ungesättigtheit des Aminostickstoffs geschwächt und dadurch die N–N-Bindung gefestigt.

Wenn nun der weiter oben erwähnte Parallelismus zwischen der Farbe der Pikrate und der Reduktionsgeschwindigkeit der Phenylhydrazine ein vollständiger ist, so muß die Reduktionsgeschwindigkeit der Oxyphenylhydrazine größer als die der Äthoxyphenylhydrazine und diese wieder größer als die der Methoxyphenylhydrazine sein, die Äthylphenylhydrazine müssen sich schwieriger als die Methylphenylhydrazine durch Zinnchlorür und Salzsäure reduzieren lassen. Ob dies nun tatsächlich der Fall ist, soll nach Beendigung des Krieges geprüft werden.

Weiter möge über die Farbe der Pikrate von Benzolabkömmlingen mit Substituenten 1. Ordnung noch erwähnt werden, daß die der *m*-Verbindungen immer am hellsten und die der *p*-Verbindungen am dunkelsten sind, zwischen beiden liegt die der *o*-Verbindungen; sie ist aber nur wenig dunkler als die der *m*-Körper.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Es besteht eine Beziehung zwischen dem Einfluß eines Substituenten 1. Ordnung auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins und auf die Farbe des Benzolpikrats; je mehr ein Substituent die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins erhöht, desto mehr wird durch ihn die Farbe des Benzolpikrats vertieft.

2. Die Wirksamkeit des Substituenten ist abhängig von der ungesättigten Natur des mit dem Kernkohlenstoff verbundenen Atoms; je ungesättigter es ist, desto stärker farbvertiefend wirkt es; wird seine Ungesättigtheit durch Einführung weiterer mit ihm verknüpfter Atome geschwächt, dann wird die Farbe erhöht.

3. Von den Pikraten der Benzolabkömmlinge mit Substituenten 1. Ordnung sind die der *m*-Verbin-

dungen immer am hellsten, die der *p*-Verbindungen immer am dunkelsten; zwischen der Farbe beider liegt die der *o*-Körper; sie ist nur wenig dunkler als die der *m*-Verbindungen.

Versuchsteil.

Zur Absorptionsbestimmung wurde ein Steinheilscher Spektrophotograph benutzt. Die Lichtquellen sind bei den einzelnen Versuchsreihen angegeben. Die photographischen Platten stammten entweder von Otto Perutz oder von Wratten und Wainwright. Natürlich wurde für vergleichbare Versuche dieselbe Plattensorte benutzt. Um das Ende der Schwärzung bequem ausmessen zu können, wurde jedesmal das Spektrum der Ederlegierung mitphotographiert. In den Tabellen sind in der ersten Reihe die Schichtdicken in mm und in der zweiten das Ende der Schwärzung in λ in $\mu\mu$ angegeben.

Einfluß von Methyl.

Für die folgenden Versuche wurde eine Lösung von 10 M-M. Pikrinsäure in 50 ccm Kohlenwasserstoff benutzt; als Lichtquelle diente eine Nernst-Lampe; exponiert wurde $^1/_4$ Minute.

Benzol.

100	80	60	40	20	10
447	445	443	438	433	427

Toluol.

100	80	60	40	20	10
458	456	454	451	445	438

m-Xylol.

100	80	60	40	20	10
475	472	470	465	459	452

o-Xylol.

100	80	60	40	20	10
476	473	471	467	461	453

p-Xylol.

100	80	60	40	20	10
484	482	479	475	468	460

Bei der Untersuchung der folgenden Kohlenwasserstoffe wurde, da sie ja zum Teil fest sind, eine Lösung von 20 M-M,

des betreffenden Kohlenwasserstoffs in 50 ccm einer Lösung von 10 M-M. Pikrinsäure in 50 ccm Benzol benutzt.

p-Xylol.

100	80	60	40	20	10
458	456	453	449	443	433

Mesitylen.

100	80	60	40	20	10
468	465	461	456	449	441

Pseudocumol.

180	80	60	40	20	10
480	477	473	468	456	448

Durol.

100	80	60	40	20	10
516	512	509	503	495	484

Pentamethylbenzol.

100	80	60	40	20	10
547	541	537	531	521	510

Bei der Untersuchung des Hexamethylbenzols mußte eine geringere Konzentration als die vorherige gewählt werden, da sein Pikrat in Benzol verhältnismäßig schwer löslich ist; es wurde eine Lösung von 20 M-M. Pikrinsäure in 150 ccm Benzol benutzt; zum Vergleich wurde eine ebenso konzentrierte Lösung von Pentamethylbenzol untersucht.

Pentamethylbenzol.

100	80	60	40	20	10
525	521	516	510	499	487

Hexamethylbenzol.

100	80	60	40	20	10
554	549	546	539	527	514

Phenol- und Phenolätherpikrate.

Die Lösungen der Phenol- und Phenolätherpikrate wurden in folgender Weise hergestellt: Gemischt wurden gleiche Volumina einer 1/n-Pikrinsäurelösung und einer 1/n-Phenollösung in reinem Aceton.

Einfluß der Halogene.

Bei den folgenden Körpern diente eine Nernst-Lampe als Lichtquelle; Expositionszeit $^1/_4$ Minute.

m-Chlorphenol.

100	80	60	40	20	10
482	479	475	472	466	460

o-Chlorphenol.

100	80	80	40	20	10
483	481	478	474	468	461

p-Chlorphenol.

100	80	60	40	20	10
493	489	484	477	469	464

m-Bromphenol.

100	80	60	40	20	10
483	481	477	474	468	462

o-Bromphenol.

100	80	60	40	20	10
484	482	479	474	468	462

p-Bromphenol.

100	80	60	40	20	10
496	492	487	480	472	464

m-Jodphenol.

100	80	60	40	20	10
493	490	485	480	473	467

o-Jodphenol.

100	80	60	40	20	10
496	493	489	482	473	466

p-Jodphenol.

100	89	60	40	20	10
514	510	504	496	482	471

Bei den folgenden Körpern diente eine Metallfadenlampe als Lichtquelle; Expositionszeit 3 Minuten.

m-Kresol.

100	50	20	10	5	2
518	505	487	473	467	453

o-Kresol.

100	50	20	10	5	2
525	513	495	479	468	455

p-Kresol.

100	50	20	10	5	2
539	525	514	504	482	467

Bei den folgenden Körpern diente eine Nernst-Lampe als Lichtquelle; Expositionszeit 1 Minute.

Resorcin.					
100	80	60	40	20	10
537	531	525	517	503	488
Brenzcatechin.					
100	80	60	40	20	10
553	547	540	531	516	499
Hydrochinon.					
100	80	60	40	20	10
613	605	595	581	561	539

Einfluß von Methyl und Äthyl.

Bei den folgenden Körpern diente eine Metallfadenlampe als Lichtquelle; Expositionszeit 3 Minuten.

Pikrinsäurelösung.				
100	50	20	10	5
477	472	466	461	456
Phenol.				
100	50	20	10	5
501	484	474	466	460
Phenetol.				
100	50	20	10	5
494	483	472	465	459
Anisol.				
100	50	20	10	5
486	478	469	464	459
***m*-Kresol.**				
100	50	20	10	5
518	505	487	473	467
***m*-Kresoläthyläther.**				
100	50	20	10	5
519	507	485	472	465
***m*-Kresolmethyläther.**				
100	50	20	10	5
507	495	477	470	462
***o*-Kresol.**				
100	50	20	10	5
525	513	495	479	468
***o*-Kresoläthyläther.**				
100	50	20	10	5
525	510	492	475	467

o-Kresolmethyläther.

100	50	20	10	5
516	509	496	479	469

Nur die beiden ersten Schichtdicken zeigen, daß *o*-Kresolmethyläther heller ist, als der Äthyläther; bei den weiteren Schichtdicken wird das Verhältnis umgekehrt, die beiden Körper wurden später einer sorgfältigen Reinigung unterzogen und nochmals untersucht; Lichtquelle Nernst-Lampe; Expositionszeit $^1/_4$ Minute.

o-Kresoläthyläther.

100	80	60	40	20	10
507	503	498	492	481	470

o-Kresolmethyläther.

100	80	60	40	20	10
502	498	493	485	476	468

Bei der Untersuchung der folgenden Körper diente wieder eine Metallfadenlampe als Lichtquelle; Expositionszeit 3 Minuten.

p-Kresol.

100	50	20	10	5
539	525	514	504	482

p-Kresoläthyläther.

100	50	20	10	5
539	527	509	499	479

p-Kresolmethyläther.

100	50	20	10	5
522	509	496	484	472

Bei den folgenden Körpern diente eine Nernst-Lampe als Lichtquelle; Expositionszeit 1 Minute.

Resorcin.

100	80	60	40	20	10
537	531	525	517	503	488

Resorcinmonoäthyläther.

100	80	60	40	20	10
536	531	525	517	502	486

Die Unterschiede zwischen Resorcin und seinem Monoäthyläther sind nur ganz geringfügig; sie liegen aber so, daß man sagen kann, der Monoäthyläther ist heller als das Resorcin.

Resorcinmonomethyläther.

100	80	60	40	20	10
529	523	517	509	497	481

Resorcindiäthyläther.

100	80	60	40	20	10
529	526	519	512	499	488

Resorcindimethyläther.

100	80	60	40	20	10
616	511	505	499	488	472

Brenzcatechin.

100	80	60	40	20	10
558	547	540	531	516	499

Brenzcatechinmonoäthyläther.

100	80	60	40	20	10
550	543	537	528	512	496

Brenzcatechinmonomethyläther.

100	80	60	40	20	10
543	535	530	523	508	491

Brenzcatechindiäthyläther.

100	80	60	40	20	10
549	547	539	531	516	499

Brenzcatechindimethyläther.

100	80	60	40	20	10
539	533	528	519	505	489

In den Zahlen des Brenzcatechinmono- und diäthyläthers zeigt sich die Unstimmigkeit, daß der erstere heller als der letztere ist, während es nach den sonstigen Erfahrungen umgekehrt hätte sein müssen. Die beiden Körper wurden nochmals sorgfältig gereinigt und wieder untersucht; Nernst-Lampe $^1/_4$ Minute.

Brenzcatechinmonoäthyläther.

100	80	60	40	20	10
556	552	546	536	521	504

Brenzcatechindiäthyläther.

100	80	60	40	20	10
559	555	548	539	523	505

Auch jetzt ist es dasselbe Verhältnis geblieben; wahrscheinlich enthält einer der beiden von Kahlbaum bezogenen Körper eine schwer abtrennbare Unreinigkeit; die Messungen

sollen gelegentlich mit selbst hergestelltem Material wiederholt werden.

Hydrochinon.

100	80	60	40	20	10
613	605	595	581	561	539

Hydrochinonmonoäthyläther.

100	80	60	40	20	10
598	592	584	571	552	531

Hydrochinonmonomethyläther.

100	80	60	40	20	10
590	584	576	564	545	525

Hydrochinonäthyläther.

100	80	60	40	20	10
588	581	573	564	547	525

Hydrochinonmethyläther.

100	80	60	40	20	10
572	567	561	552	535	511

Bei den folgenden Körpern diente eine Nernst-Lampe als Lichtquelle; Expositionszeit $^1/_2$ Minute.

β-Naphtol.

100	80	60	40	20	10
573	568	563	555	540	525

β-Naphtoläthyläther.

100	80	60	40	20	10
559	555	550	543	528	514

β-Naphtolmethyläther.

100	80	60	40	20	10
558	554	547	539	525	510

α-Naphtol.

100	80	60	40	20	10
608	602	593	584	568	552

α-Naphtoläthyläther.

100	80	60	40	20	10
587	581	576	568	552	535

α-Naphtolmethyläther.

100	80	60	40	20	10
578	573	567	561	545	529

Einfluß von Methyl und Äthyl.

Bei den folgenden Körpern wurde die Pikrinsäure in dem Kohlenwasserstoff gelöst (vgl. weiter oben); Nernst-Lampe $^1/_4$ Minute.

Benzol.

100	80	60	40	20	10
447	445	443	438	433	427

Äthylbenzol.

100	80	60	40	20	10
456	454	452	449	443	437

Toluol.

100	80	60	40	20	10
458	456	454	451	445	438

Bei den folgenden Körpern wurde eine Lösung von 20 M-M. Kohlenwasserstoff und 20 M-M. Pikrinsäure in 150 ccm Benzol untersucht. Nernst-Lampe $^1/_4$ Minute.

Hexaäthylbenzol.

100	80	60	40	20	10
456	453	448	441	433	425

Hexamethylbenzol.

100	80	60	40	20	10
554	549	546	539	527	514

Einfluß von Acetyl.

m-Kresolacetat.

100	50	20	10	5
502	484	472	466	459

m-Kresol.

100	50	20	10	5
518	505	487	473	467

Resorcindiacetat.

100	80	60	40	20	10
488	487	484	481	474	468

Resorcin.

100	80	60	40	20	10
537	531	525	517	503	488